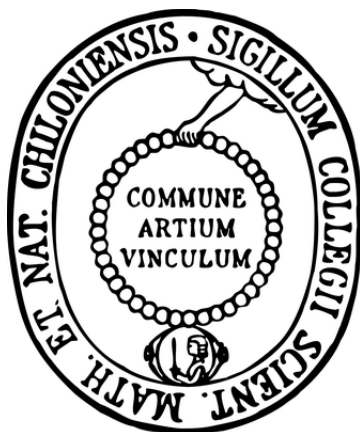


Untersuchung und Synthese von  
Phenylazoimidazolen als photodissoziierbare  
Liganden für den lichtinduzierten Spinwechsel an  
Nickel(II)porphyrinen



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

vorgelegt von

Thore Wendler

Otto Diels-Institut für Organische Chemie

Kiel 2013



Referent: Prof. Dr. Rainer Herges

Koreferent: Prof. Dr. Anne Staubitz

Tag der mündlichen Prüfung: 10.06.2013

Zum Druck genehmigt: 10.06.2013

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl, Dekan



Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von  
Prof. Dr. Rainer Herges  
in der Zeit von  
Mai 2009 bis Mai 2013  
am Otto Diels-Institut für Organische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität Kiel  
angefertigt.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des  
Sonderforschungsbereiches 677  
„Funktion durch Schalten“  
der Deutschen Forschungsgemeinschaft

Teile diese Arbeit wurden bereits publiziert:

T. Wendler, C. Schütt, C. Näther, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3284-3287.



## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Thore Wendler, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig ausgeführt und angefertigt und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Diese Arbeit ist nach Inhalt und Form - abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Herrn Prof. Dr. R. Herges - durch mich eigenständig verfasst worden. Sie ist nach den Regeln guter wissenschaftler Praxis der deutschen Forschungsgemeinschaft verfasst worden und hat weder in Auszügen noch in ganzer Form einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen.

Dies ist mein erster Promotionsversuch.

Kiel, 24.05.2013

---

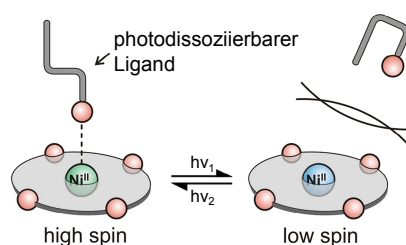
Thore Wendler





## Kurzdarstellung

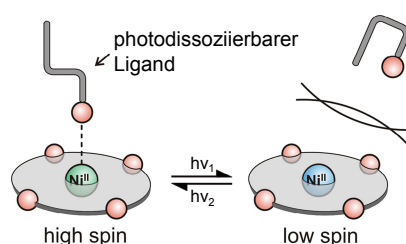
Der Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switch (LD-CISSS) Effekt beruht auf der Änderung der Koordinationszahl durch Assoziation und Dissoziation von Liganden. Bei Übergangsmetallionen mit der Elektronenkonfiguration  $d^4$ - $d^8$  kann es dabei zu einem Wechsel des Spinzustandes kommen. Der Vorteil des LD-CISSS ist seine Unabhängigkeit von kooperativen Effekten eines Feststoffes und seine Funktionalität bei Raumtemperatur. Nickel(II)porphyrine, bei denen das Metallkation quadratisch-planar koordiniert, liegen im diamagnetischen low-Spin-Zustand ( $S = 0$ ) vor. Durch die Addition von axialen Liganden geht der Komplex in den paramagnetischen high-Spin-Zustand ( $S = 1$ ) über. Um die Reversibilität dieses Vorgangs zu gewährleisten, wurden photodissoziierbare Liganden (PDL) verwendet. Azoimidazole können durch Belichtung geeigneter Wellenlängen zwischen der thermodynamisch stabileren *trans*-Konfiguration und der metastabilen *cis*-Konfiguration geschaltet werden. Es wurden 5-Phenylazoimidazole entwickelt, die dazu in der Lage sind, in ihrer *trans*-Konfiguration zu koordinieren und nach Isomerisierung in die *cis*-Konfiguration zu dissoziieren. Dazu wurden sterisch anspruchsvolle Gruppen am Phenylring eingeführt, um die Dissoziation zu verbessern. Darüberhinaus wurden elektronenziehende und -schiebende Substituenten eingeführt, um die Isomerisierungsraten zu steigern. Die erhaltenen 5-Phenylazoimidazole wurden in  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsexperimenten mit Nickel(II)-5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin ( $\text{NiTPPF}_{20}$ ) untersucht. Es wurden die Assoziationskonstanten der *trans*- und *cis*-Isomere aus nicht-linearer Regression der erhaltenen Pyrrol-Protonen-Shifts bestimmt. Aus temperaturabhängigen Messungen konnten weiterhin die Bindungsenthalpien und -entropien beider Isomere der Phenylazoimidazole bestimmt werden. Dabei konnten höhere Schalteffizienzen bei der Schaltung der magnetischen Suszeptibilität erreicht werden als bei den bisher verwendeten Bis(pyridin-3-yl)diazenen und Phenylazopyridinen.





## Abstract

The Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switch (LD-CISSS) effect is based on the alternation of the coordination number of metal complexes by association and dissociation of ligands. A spin crossover can occur in transition metal cations with an electronic configuration of  $d^4$  through  $d^8$ . The main advantage of LD-CISSS is its independence of cooperative effects in the solid state and its functionality at room temperature. Nickel(II)porphyrins with square-planar coordinated cations exist in the diamagnetic low-spin state ( $S = 0$ ). Upon addition of axial ligands they change to the paramagnetic high-spin state ( $S = 1$ ). To achieve reversibility, photodissociable ligands were used. Azoimidazoles are able to switch between their thermodynamically stable *trans* configurations and the metastable *cis* configurations upon irradiation with suitable wavelengths. 5-Phenylazoimidazoles were developed to associate as *trans* isomers and dissociate upon isomerisation to the *cis* isomer. Substituents with a large sterical demand were introduced to the phenyl ring to facilitate dissociation. Moreover, electron withdrawing and donating groups were introduced to increase the rates of isomerisation. The new 5-phenylazoimidazoles were investigated by  $^1\text{H}$ -NMR titration experiments in the presence of nickel(II)-5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin ( $\text{NiTPPF}_{20}$ ). The association constants of the *trans* and *cis* isomers were calculated from the  $^1\text{H}$  NMR shifts of the pyrrol protons using a non-linear fitting method. Furthermore, the binding enthalpies and entropies were determined by temperature depending measurements. In comparison to the bis(pyridine-3-yl)diazenes und phenylazopyridines higher switching efficiencies of the magnetic susceptibility were achieved.





## Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rainer Herges für die Bereitstellung des interessanten Themas, seinem stetigen Interesse an meiner Arbeit und den vielen anregenden Diskussionen, die viele Fragen beantwortet, aber auch neue aufgeworfen haben.

Dem gesamten Arbeitskreis Herges möchte ich für das sehr angenehme Arbeitsklima danken. Durch die stetige Hilfsbereitschaft und das gute Miteinander innerhalb des Arbeitskreises, sowohl während der Arbeitszeiten als auch bei Aktivitäten außerhalb der Universität, fühlte ich mich stets gut aufgehoben. Insbesondere bei Dr. Torsten Winkler möchte ich mich für die Anmerkungen und Korrekturen bei dieser Arbeit bedanken.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Frank D. Sönnichsen und seinen Mitarbeitern Holger Franzen, Marion Höftmann und Gitta Kohlmeyer-Yilmaz für die Aufnahme, Interpretation und stetige Hilfestellung bei zahlreichen NMR-Experimenten. Weiterhin möchte ich den nicht-wissenschaftlichen Mitarbeitern für die Bereitstellung von Glasgeräten und Chemikalien danken.

Ein besonderer Dank gilt meinen F3-Praktikanten Marcel Dommaschk, Christian Schütt, Kim Steinborn und Bahne Krahwinkel für die investierte Zeit und dem steten Interesse an meiner Arbeit.

Meinen Kommilitonen Steffen Thies und Benjamin Sahlmann möchte ich für die unvergessliche Zeit während des Studiums und der gemeinsamen Zeit im Labor danken.

An meine Freundin Sabrina Burmeister und meiner gesamten Familie geht der Dank für die stetige Unterstützung und Geduld während der Anfertigung meiner Arbeit. Dabei geht ein ganz besonderer Dank an meine Mutter, die diesen besonderen Abschnitt meines Lebens nicht mehr miterleben konnte, für mich jedoch, immer da sein wird.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Der Spin-Crossover . . . . .	2
1.2	Licht als äußerer Stimulus . . . . .	4
1.3	Das Prinzip der photodissoziierbaren Liganden . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>Theoretischer Teil</b>	<b>14</b>
3.1	Bestimmung der Assoziationskonstanten . . . . .	14
3.2	Erhöhung der Assoziationskonstanten . . . . .	21
3.3	Verringerung der Assoziation des <i>cis</i> -Isomers durch Erhöhung des sterischen Anspruchs . . . . .	29
3.4	Verbesserung der Rückschaltbarkeit . . . . .	42
3.5	Synthese effektiver photoschaltbar dissoziierbarer Liganden . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>66</b>
<b>5</b>	<b>Ausblick</b>	<b>74</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>78</b>
6.1	Verwendete Chemikalien . . . . .	78
6.2	Analytik . . . . .	80
6.3	Chromatographieadsorbentien . . . . .	81
6.4	Allgemeine Arbeitsmethoden . . . . .	82
6.4.1	Allgemeine Arbeitsmethode A: Herstellung der Diazoniumsalze	82
6.4.2	Allgemeine Arbeitsmethode B: Azokupplung . . . . .	82
6.5	Synthesen . . . . .	83
6.5.1	Synthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol . . . . .	83
6.5.2	Synthese von 4(5)-Phenylazoimidazol . . . . .	84
6.5.3	Synthese von 1-Methyl-4-phenylazoimidazol . . . . .	85
6.5.4	Synthese von 1-Trityl-4-phenylazoimidazol . . . . .	86
6.5.5	Synthese von 1-Methyl-5-phenylazoimidazol . . . . .	87
6.5.6	Synthese von 1-Isopropyl-5-phenylazoimidazol . . . . .	89

6.5.7	Synthese von 4-Methyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat . . . .	90
6.5.8	Synthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-methylphenylazo)- imidazol . . . . .	91
6.5.9	Synthese von 4(5)-(4'-Methylphenylazo)imidazol . . . . .	92
6.5.10	Synthese von 1-Trityl-4-(4'-methylphenylazo)imidazol . . . .	93
6.5.11	Synthese von 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol . . . .	94
6.5.12	Synthese von 4- <i>tert</i> -Butyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat . .	95
6.5.13	Synthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'- <i>tert</i> -butylphenyl- azo)imidazol . . . . .	96
6.5.14	Synthese von 4-(4'- <i>tert</i> -Butylphenylazo)imidazol . . . . .	97
6.5.15	Synthese von 1-Trityl-4-(4'- <i>tert</i> -butylphenylazo)imidazol . . .	98
6.5.16	Synthese von 1-Methyl-5-(4'- <i>tert</i> -butylphenylazo)imidazol . . .	99
6.5.17	Synthese von 3,5-Di- <i>tert</i> -butyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat	100
6.5.18	Synthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-di- <i>tert</i> -butyl- phenylazo)imidazol . . . . .	101
6.5.19	Synthese von 1-Trityl-4-(3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenylazo)imidazol .	102
6.5.20	Synthese von 1-Methyl-5-(3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenylazo)imidazol	103
6.5.21	Synthese von 4-Nitrodiazoniumbenzoltetrafluoroborat . . . .	104
6.5.22	Synthese von 4-Fluordiazoniumbenzoltetrafluoroborat . . . .	105
6.5.23	Synthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-fluorphenylazo)imi- dazol . . . . .	106
6.5.24	Synthese von 1-Trityl-4-(4'-fluorphenylazo)imidazol . . . . .	107
6.5.25	Synthese von 1-Methyl-5-(4'-fluorphenylazo)imidazol . . . . .	109
6.5.26	Synthese von 4- <i>N,N</i> -Dimethylaminodiazoniumbenzoltetra- fluoroborat . . . . .	110
6.5.27	Synthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'- <i>N,N</i> -dimethylamino- phenylazo)imidazol . . . . .	111
6.5.28	Synthese von 4-(4'- <i>N,N</i> -Dimethylaminophenylazo)imidazol . .	112
6.5.29	Synthese von 1-Trityl-4-(4'- <i>N,N</i> -dimethylaminophenylazo)- imidazol . . . . .	113
6.5.30	Synthese von 1-Methyl-5-(4'- <i>N,N</i> -dimethylaminophenylazo)- imidazol . . . . .	114
6.5.31	Synthese von 4-Methoxydiazoniumbenzoltetrafluoroborat . . .	115
6.5.32	Synthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-methoxyphenylazo)- imidazol . . . . .	116
6.5.33	Synthese von 1-Trityl-4-(4'-methoxyphenylazo)imidazol . . . .	117
6.5.34	Synthese von 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol . . .	119
6.5.35	Synthese von 2-Methoxydiazoniumbenzoltetrafluoroborat . . .	120



6.5.36	Synthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(2'-methoxyphenylazo)-imidazol . . . . .	121
6.5.37	Synthese von 1-Trityl-4-(2'-methoxyphenylazo)imidazol . . . .	122
6.5.38	Synthese von 1-Methyl-5-(2'-methoxyphenylazo)imidazol . . .	124
6.5.39	Synthese von 4-(Methylthio)diazoniumbenzoltetrafluoroborat .	125
6.5.40	Synthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-(methylthio)phenylazo)imidazol . . . . .	126
6.5.41	Synthese von 1-Trityl-4-(4'-(methylthio)phenylazo)imidazol . .	127
6.5.42	Synthese von 1-Methyl-5-(4'-(methylthio)phenylazo)imidazol .	128
6.5.43	Synthese von 4-Ioddiazoniumbenzoltetrafluoroborat . . . . .	129
6.5.44	Synthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-iodphenylazo)imidazol	130
6.5.45	Synthese von 3,4,5-Trimethoxydiazoniumbenzoltetrafluoroborat	131
6.5.46	Synthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol . . . . .	132
6.5.47	Synthese von 1-Trityl-4-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol	133
6.5.48	Synthese von 1-Methyl-5-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol . . . . .	134
6.5.49	Synthese von 3,5-Dibrom-4-methoxyanilin . . . . .	135
6.5.50	Synthese von 3,5-Dibrom-4-methoxydiazoniumbenzoltetrafluoroborat . . . . .	136
6.5.51	Synthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-dibrom-4'-methoxyphenylazo)imidazol . . . . .	137
6.5.52	Synthese von 3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methoxybenzoesäure . . . . .	138
6.5.53	Synthese von 3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methoxyphenylcarbaminsäure- <i>tert</i> -butylester . . . . .	139
6.5.54	Synthese von 3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methoxyanilin . . . . .	140
6.5.55	Synthese von 3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methoxydiazoniumbenzoltetrafluoroborat . . . . .	141
6.5.56	Synthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-di- <i>tert</i> -butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol . . . . .	142
6.5.57	Synthese von 1-Trityl-4-(3',5'-di- <i>tert</i> -butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol . . . . .	143
6.5.58	Synthese von 1-Methyl-5-(3',5'-di- <i>tert</i> -butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol . . . . .	145

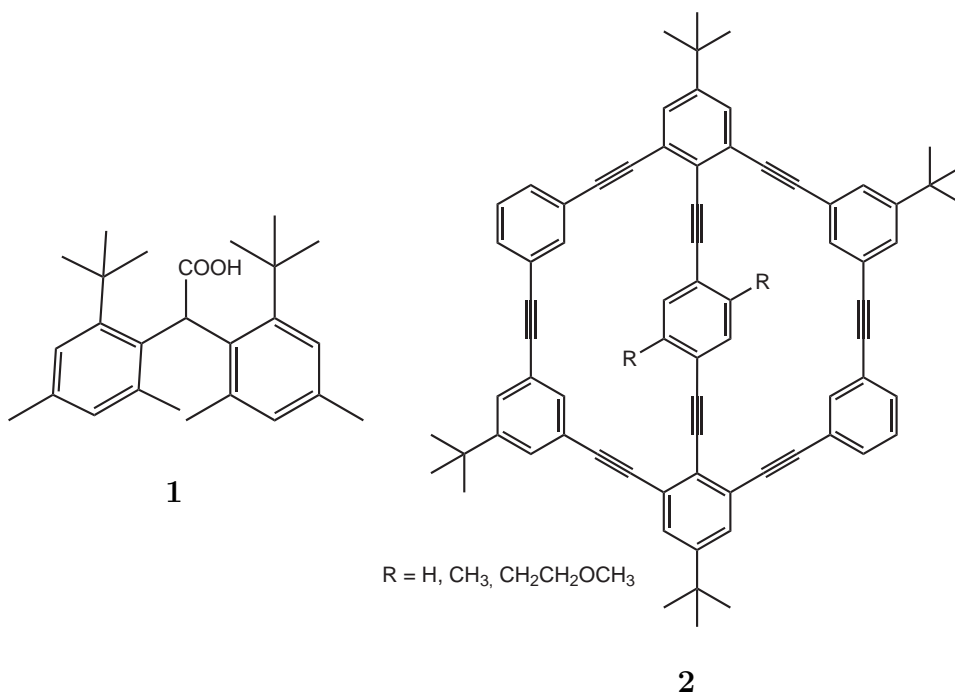
## **7 Anhang** **147**

7.1	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	147
7.2	NMR-Titrationsexperimente . . . . .	148

7.3	Einkristallstrukturdaten . . . . .	158
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>161</b>
<b>9</b>	<b>Lebenslauf</b>	<b>166</b>

# 1 Einleitung

Bei der Miniaturisierung von Maschinen besteht der Wunsch, mehr Funktionalität auf gleicher Fläche unterzubringen, was zu einer Steigerung der Leistung und Senkung der Kosten führt. Dabei sind einer Top-Down-Methode, also der schrittweisen Verkleinerung bereits bestehender großer Modelle, Grenzen gesetzt. Daher ist es das Bestreben der Forscher, in einem Bottom-Up-Ansatz Molekülen und Komplexen eine definierte Funktion zu geben. So gibt es bereits einige beeindruckende Beispiele für molekulare Maschinen<sup>[1]</sup>, die wie Zahnräder<sup>[2]</sup>, Getriebe<sup>[3]</sup>, Drehkreuze<sup>[4]</sup>, Rotoren<sup>[5]</sup> oder Shuttles<sup>[6]</sup> funktionieren. In Abb. 1.1 sind zwei solcher Beispiele gezeigt.



**Abb. 1.1:** Zwei Beispiele für molekulare Maschinen mit den Eigenschaften von Zahnrädern (links) und Drehkreuzen (rechts).

In dem Diaryllesigsäurederivat **1** kommt es bei der Rotation um die Einfachbindung des fokalen Kohlenstoffatoms zu einer Verzahnung der Reste. Somit wird bei der Drehung eines Ringes der andere in die entgegengesetzte Richtung gezwungen. Bei dem makromolekularen Bicyclus **2** kann sich der zentrale Phenylring um seine eigene Achse drehen. Die Größe der Reste bestimmt damit die Dynamik der

Rotation. Eines der größten Probleme solcher Systeme ist jedoch, dass ihre Bewegung lediglich stochastisch und nicht gerichtet ist. Folglich ist eine der einfachsten, aber dennoch wichtigsten Funktionen, die eines Schalters. Eine Maschine gezielt ihre Funktion ausführen zu lassen und diese auch wieder stoppen zu können, sind zwei der grundlegendsten geforderten Eigenschaften. Möchte man diese Eigenschaften auf Moleküle oder Komplexe übertragen, so müssen diese die Möglichkeit besitzen, in zwei verschiedenen Zuständen vorliegen zu können. Dabei besitzt das System neben seinem Grundzustand meistens einen zweiten metastabilen Zustand. Dieses Konzept wird als molekulare Bistabilität bezeichnet.<sup>[7]</sup> Eine weitere wichtige Voraussetzung ist die Möglichkeit der Auslesbarkeit der beiden Zustände, damit man bestimmen kann, wann der Schalter ein- oder ausgeschaltet ist. Die Antwortfunktionen, die den momentanen Zustand des Systems beschreiben, können dabei zum Beispiel optischer oder magnetischer Natur sein.<sup>[7]</sup> Die bekanntesten Beispiele für molekular bistabile und magnetisch auslesbare Systeme sind die Spin-Crossover (SCO) Komplexe.

## 1.1 Der Spin-Crossover

Oktaedrische Übergangsmetallkomplexe mit der Elektronenkonfiguration  $3d^4$ - $3d^8$  können in zwei verschiedenen Spinzuständen vorliegen: dem high-Spin-Zustand, in dem die maximale Anzahl an ungepaarten Elektronen vorhanden ist und dem low-Spin-Zustand, in dem die maximale Anzahl an gepaarten Elektronen vorhanden ist. Welcher der beiden Zustände dabei der thermodynamisch stabilere ist, hängt sowohl von der Orbitalaufspaltungsenergie als auch von der Spinpaarungsenergie ab und wird durch die folgenden drei Fälle unterschieden:

- **Orbitalaufspaltungsenergie > Spinpaarungsenergie:**

In diesem Fall ist die LS-Konfiguration am stabilsten, das heißt es werden zunächst die Orbitale gleicher Energie doppelt besetzt, bevor höherliegende Orbitale besetzt werden.

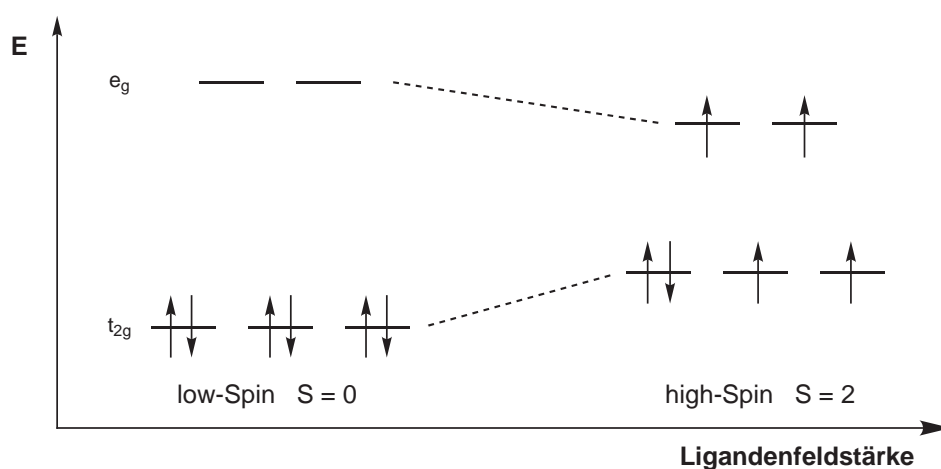
- **Orbitalaufspaltungsenergie < Spinpaarungsenergie:**

In diesem Fall ist die HS-Konfiguration am stabilsten, das heißt es werden alle Orbitale nach der 1. HUND'schen Regel besetzt.

- **Orbitalaufspaltungsenergie  $\sim$  Spinpaarungsenergie:**

In diesem Fall liegt die Energiedifferenz zwischen HS- und LS-Konfiguration im thermischen Bereich ( $\Delta E \sim k_B T$ ), womit solche Materialien für Anwendungen besonders interessant werden, da sich der Spin-Crossover mit Hilfe externer Stimuli erreichen lässt.

Ein reversibler Übergang zwischen den Spinzuständen wird als Spin-Crossover bezeichnet und kann dabei durch verschiedene externe Stimuli erreicht werden. Dazu gehören die Änderung des Druckes<sup>[8]</sup> und der Temperatur<sup>[9–14]</sup>, chemische bzw. elektrochemische Reaktionen<sup>[15–18]</sup> und Belichtung.<sup>[10,19]</sup> Die erste Beobachtung eines thermischen Spinüberganges gelang CAMBI *et al.* im Jahr 1932 innerhalb von Fe(III)-Komplexen.<sup>[20,21]</sup> BAKER *et al.* gelang 1964 erstmals die Charakterisierung eines Eisen(II)-Komplexes mit einem Spin-Crossover<sup>[22]</sup> und seitdem konnte eine große Anzahl an Spin-Crossover-Verbindungen dargestellt und untersucht werden.<sup>[10,23,24]</sup> Dabei sind die oktaedrischen Fe(II)-Komplexe die am besten untersuchten, da es hierbei zur größten Änderung im Gesamtspin zwischen high-Spin und low-Spin kommt.<sup>[23,25,26]</sup> In Abb. 1.2 ist schematisch die Verteilung der Elektronen in ei-



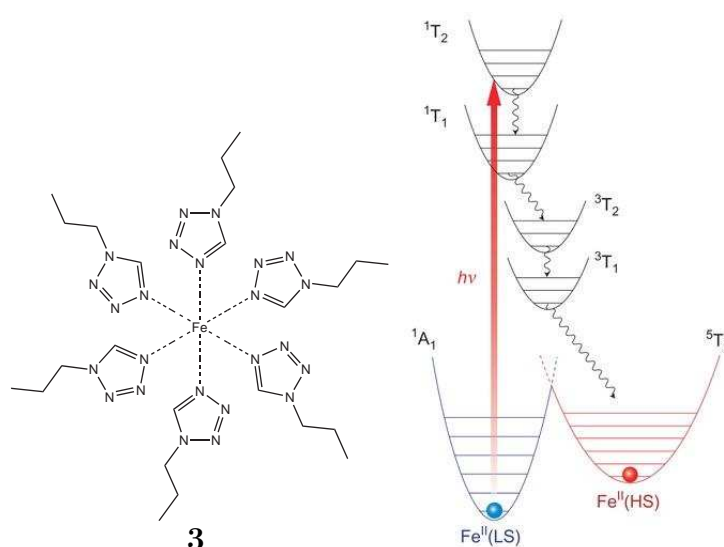
**Abb. 1.2:** Eine schematische Aufzeichnung des low-Spin- und high-Spin-Zustandes eines oktaedrischen Eisen(II)-Komplexes. Ein Wechsel zwischen den Zuständen kann durch Temperatur, Druck oder Belichtung erfolgen.<sup>[7]</sup>

nem solchen Komplex gezeigt. Im low-Spin-Zustand sind alle Elektronen gepaart und befinden sich in den bindenden  $t_{2g}$ -Orbitalen. Der Gesamtspin beträgt somit  $S = 0$  und der Komplex ist damit diamagnetisch. Ändert man nun den Abstand der Liganden zum Zentralatom durch äußere Einflüsse wie Druck, Temperatur oder Belichtung, so kommt es zu einer Erhöhung der Ligandenfeldstärke und somit zu einer Annäherung der antibindenden  $e_g$ - und der bindenden  $t_{2g}$ -Orbitale. Wird dabei die Spinpaarungsenergie unterschritten, so kommt es zu einer Besetzung der  $e_g$ -Orbitale und der high-Spin Zustand liegt vor. Hier beträgt der Gesamtspin  $S = 2$ , womit der Komplex paramagnetisch wird. Als Liganden für Spin-Crossover-Komplexe haben sich vor allem Stickstoffdonoren bewährt.<sup>[27]</sup> Sie erfüllen die Voraussetzung, dass die low-Spin-Konfiguration eine niedrigere Enthalpie als die high-Spin-Konfiguration besitzt und dass die beiden Zustände eine messbare Lebenszeit haben. Jedoch tritt der

Spin-Crossover-Effekt der meisten Komplexe nur im Festkörper auf, wo es kooperative Effekte gibt, oder bei niedrigen Temperaturen. Erst 1998 konnte von KAHN und MARTINEZ ein Komplex dargestellt werden, der einen Übergang bei Raumtemperatur aufweist.<sup>[7]</sup> Es handelt sich dabei um eine Polymer-Kette aus Eisen(II)-Triazol-Einheiten, die aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen eine Hysterese aufzeigen. Das heißt, man bekommt unterschiedliche Übergangstemperaturen abhängig davon, ob man das System aufheizt oder abkühlt. Gerade für Anwendungen als Speichermedien sind Systeme mit einer breiten Hysteresekurve, die bei Raumtemperatur liegt, äußerst interessant.

## 1.2 Licht als äußerer Stimulus

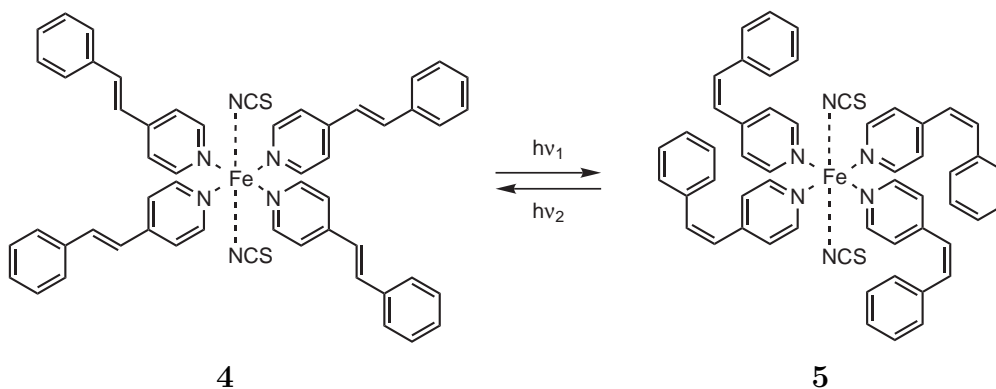
Abgesehen von der Temperatur ist die Belichtung mit einer diskreten Wellenlänge der wichtigste Stimulus für den Spin-Crossover. Dabei besitzt der Einsatz von Licht als Stimulus einige große Vorteile: Zum einen kann das eingestrahlte Licht sehr präzise dosiert werden, womit man die Möglichkeit erhält, zeit- und orts aufgelöst zu schalten. Desweiteren sind die Ansprechzeiten bei einer Belichtung sehr gering. Das eingestrahlte Licht kann zudem genau auf das System abgestimmt werden, indem man nur Wellenlängen benutzt, die vom System absorbiert werden. Dadurch ist es möglich, verschiedene Teile eines Komplexes differenziert voneinander anzuregen. Daher unterscheidet man beim lichtinduzierten Spin-Crossover zwischen zwei Fällen. Beim sogenannten LIESST-Effekt (Light Induced Excited Spin State Trapping) wird das Übergangsmetallzentrum direkt angeregt. Der Spinwechsel erfolgt dabei über angeregte Zustände vom Minimum des low-Spin-Zustandes zum Minimum des high-Spin-Zustandes unter Berücksichtigung des FRANCK-CONDON-Prinzips und unter Verletzung der Spinerhaltung (Abb. 1.3). Dieses konnte 1984 von DECURTINS *et al.* anhand eines  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ptz})_6]^{2+}$ -Komplexes ( $\text{ptz} = 1\text{-Propyltetrazol}$ ) (**3**) gezeigt werden.<sup>[19,29]</sup> Bei der Belichtung des Komplexes mit Licht der Wellenlänge 514.5 nm bei einer Temperatur unterhalb von 50 K entfärbte sich die violette Lösung. Der bereits bekannte high-Spin-Komplex ist farblos und konnte durch Absorptionsspektroskopie nach der Belichtung nachgewiesen werden.<sup>[30,31]</sup> Der Spinübergang erfolgt dabei über zwei Inter-System-Crossing-Schritte von dem angeregten  $^1\text{T}_1$  in den  $^3\text{T}_1$  und von dort aus in den langlebigen  $^5\text{T}_2$  Zustand.<sup>[32,33]</sup> Um die thermische Relaxation zu verhindern, sind Temperaturen von unter 50 K notwendig, nur dann kann der high-Spin-Zustand eingefroren und untersucht werden. Durch Belichtung des Komplexes **3** im high-Spin-Zustand mit Licht der Wellenlänge 820 nm konnte der low-Spin-Zustand vollständig zurückerhalten werden.<sup>[10]</sup> Dieser Übergang wird als reverse-LIESST bezeichnet.<sup>[32]</sup> Somit ist der lichtinduzierte Spin-Crossover zwar



**Abb. 1.3:** Eine vereinfachte Darstellung des LIESST-Effektes von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ptz})_6]^{2+}$  (**3**).<sup>[19]</sup> Nach photoinduzierter Anregung des low-Spin-Zustandes in einen angeregten Zustand (roter Pfeil) kommt es durch strahlungslose Relaxation und Inter-System-Crossing (geschlängelte Pfeile) zu einem Übergang in den high-Spin-Zustand.<sup>[28]</sup> (Abbildung zur Verwendung genehmigt.)

vollständig reversibel, jedoch ist der LIESST-Effekt auf Festkörper-Komplexe und Temperaturen unterhalb von 200 K beschränkt.<sup>[34]</sup>

Ein weiterer Ansatz, den Spin-Crossover durch Licht zu induzieren, war daher die Belichtung der Liganden, welche durch eine strukturelle Änderung ihre Ligandenfeldstärke ändern. Dieser Effekt wurde erstmals von ROUX *et al.* 1994 beschrieben und als LD-LISC-Effekt (Ligand-Driven Light-Induced Spin-Crossover) bezeichnet.<sup>[35,36]</sup> In Abb. 1.4 sind die von ihnen synthetisierten Komplexe **4** und **5** abgebildet. Die Ligandenfeldstärke ist bei den *trans*-Isomeren **4** größer, da sie über eine höhere Konjugation des  $\pi$ -Elektronensystems verfügen als die entsprechende *cis*-Form **5**



**Abb. 1.4:** Die von ROUX *et al.* synthetisierten  $\text{Fe}[(4\text{-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ -Komplexe **4** und **5**.<sup>[35]</sup>

und somit die besseren  $\pi$ -Akzeptoren sind. Die  $t_{2g}$ -Orbitale sind in oktaedrischen Komplexen an der Rückbindung vom Metall in die leeren  $\pi^*$ -Orbitale des Liganden beteiligt, daher wird ihnen bindender Charakter zugeschrieben. Da der *cis*-Komplex **5** einen schlechteren  $\pi$ -Akzeptorliganden darstellt, werden die  $t_{2g}$ -Orbitale weniger stark gesenkt und nähern sich den  $e_g$ -Orbitalen an. Es erfolgt der Spin-Crossover, da die high-Spin-Konfiguration nun stabiler ist. Der high-Spin-Komplex hat auf Grund seiner ungepaarten Elektronen ein magnetisches Moment. Dieses beträgt für den in Abb. 1.4 gezeigten Komplex  $\mu_{\text{eff}} = 5.25 \mu_{\text{B}}$  für die *cis*-Form und  $\mu_{\text{eff}} = 0.57 \mu_{\text{B}}$  für die *trans*-Form bei jeweils unter 60 K.<sup>[35]</sup> Inzwischen konnten auch schon Systeme dargestellt werden, die einen Spin-Crossover bei Raumtemperatur zeigen, jedoch nur in einem engen Temperaturbereich und über wenige Schaltzyklen, da es durch die Belichtung zu Zersetzung oder Bildung von Nebenprodukten kam.<sup>[37–39]</sup> Trotzdem hat der LD-LISC-Effekt gegenüber dem LIESST-Effekt den Vorteil, dass er nicht auf kooperative Effekte im Festkörper angewiesen ist und durch die robustere, thermische Bistabilität der Liganden eine höhere Lebenszeit im high-Spin-Zustand besitzt.

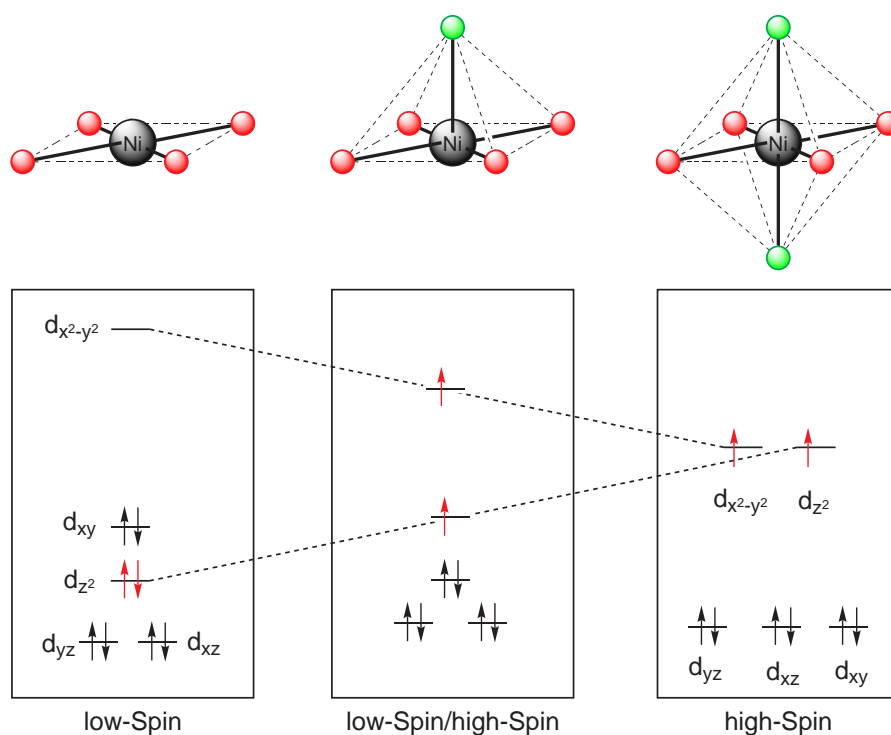
### 1.3 Das Prinzip der photodissoziierbaren Liganden

Eine weitere Möglichkeit, einen Spinwechsel zu erzeugen, ist die Änderung der Koordinationszahl und wird als LD-CISSS (Ligand Driven Coordination Induced Spin State Switch) bezeichnet. Man weiß von Eisen(II)-Komplexen, dass sich der quadratisch-pyramidale Komplex im high-Spin-Zustand befindet, der oktaedrische Komplex hingegen ist im low-Spin-Zustand, sofern die Liganden stark genug sind. Es wäre also durch die Koordination eines sechsten Liganden an einen quadratisch-pyramidalen Komplex möglich, den Paramagnetismus auszuschalten.<sup>[40]</sup> Bei Eisen(II)-Komplexen mit einer freien Koordinationsstelle wird man jedoch mit einigen Problemen konfrontiert, da Eisen(II) oxidationsempfindlich ist und leicht zu Eisen(III) oxidiert wird. Desweiteren kann es leicht zur Reaktion mit Wasser kommen, wodurch sich unlösliche Komplexe bilden.

Von Nickel(II)-Komplexen ist ebenfalls bekannt, dass sie, je nachdem wie sie koordiniert sind, in unterschiedlichen Spinzuständen vorliegen können.<sup>[41,42]</sup> So liegen quadratisch-planare Nickel(II)-Komplexe im low-Spin-Zustand vor und sind somit diamagnetisch, oktaedrisch koordinierte Nickel(II)-Komplexe hingegen sind paramagnetisch.<sup>[43–46]</sup> Der quadratisch-pyramidale Komplex liegt ebenfalls im high-Spin Zustand vor, da durchgeführte quantenmechanische Rechnungen gezeigt haben, dass im Singulett-Zustand kein axialer Ligand gebunden wird. Es konnte bereits von THIES *et al.* sowohl theoretisch als auch experimentell gezeigt werden, dass bei einer elektronenarmen quadratisch-planaren Umgebung und elektronenreichen axialen

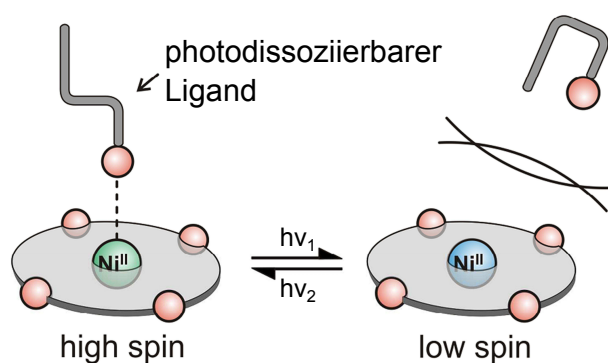


Liganden der Spin-Crossover auch schon im quadratisch-pyramidalen stattfindet.<sup>[47]</sup> Dafür wurde als quadratisch-planarer Komplex Nickel(II)-5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (NiTPPF<sub>20</sub>) gewählt.<sup>[48,49]</sup> Nickel(II) hat mit einer Elektronenkonfiguration von  $3d^8$  zwar nur eine maximale Gesamtspinänderung von  $\Delta S = 1$ , jedoch hat es gegenüber Eisen(II) den Vorteil, dass es chemisch robuster ist. Desweiteren lassen sich die Komplexe mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gut untersuchen, was sich bei Eisen-Komplexen aufgrund ihres starken Paramagnetismus als schwierig erweist. Das Porphyrin bietet sich dabei als quadratisch-planares Grundgerüst an, da es aufgrund seines ausgedehnten aromatischen Systems eine gewisse Steifheit besitzt, was ideal für die benötigte Komplexgeometrie ist. Die Substitution an den *meso*-Positionen mit Pentafluorophenyl-Gruppen sorgt dafür, dass das Porphyrin elektronenarm wird und der Spin-Crossover somit bereits im fünffach-kordinierten Komplex stattfindet.<sup>[47]</sup> Dies sorgt dafür, dass auch etwas schwächere Liganden bereits zu einem Spinwechsel führen und man das System leichter verstehen kann. Als axiale Liganden wurden bisher vor allem Pyridin-Derivate benutzt. In Abb. 1.5 ist schematisch der Vorgang des Spinwechsels gezeigt. Dabei stellen die roten Kugeln die Stickstoffatome des Porphyrinringes dar und die grünen Kugeln die Pyridinringe.



**Abb. 1.5:** Die Spinzustände eines Nickel(II)-Komplexes in Abhängigkeit von der Koordinationszahl. Durch Addition von Liganden (grüne Kugeln) wird das  $d_{z^2}$ -Orbital energetisch stark angehoben und es bilden sich die paramagnetischen Komplexe.

Durch die Addition der axialen Liganden kommt es zu einer starken energetischen Anhebung des  $d_{z^2}$ -Orbitals und zu einer Absenkung des  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals, bis diese im oktaedrischen Komplex energetisch gleichwertig sind und von den Elektronen einzeln besetzt werden. Durch den Wechsel der Koordinationszahl konnte somit der Gesamtspin von  $S = 0$  (Koordinationszahl 4) auf  $S = 1$  (Koordinationszahlen 5 und 6) gesteigert werden und der Komplex ging vom diamagnetischen Zustand in den paramagnetischen Zustand über. Beim Einsatz von Pyridinen als axiale Liganden ist der Prozess jedoch nicht leicht umkehrbar. Einmal an das Nickel(II)porphyrin koordiniert gibt es nur durch Protonierung des Pyridins die Möglichkeit, dieses wieder zu dissoziieren. Daher wurde an die Pyridine eine Azogruppe substituiert, um eine schaltbare, sterische Hinderung einzuführen. Diese bietet dabei einige Vorteile gegenüber den Pyridylstilbenen, wie sie beim LD-LISC von ROUX *et al.* eingesetzt wurden. Von diesen ist bekannt, dass sie bei Belichtung sowohl  $[2+2]$ -Cycloadditionen mit sich selbst eingehen können, als auch durch elektrocyclischen Ringschluss zu Phenanthrenen reagieren. Dieses ist bei Azoverbindungen nicht der Fall, die darüberhinaus auch noch eine höhere Quantenausbeute besitzen. Für den LD-CISSS mit Hilfe von Azopyridin-Verbindungen wurden von THIES *et al.* zwei Ansätze verfolgt. Einmal wurden Bis(pyridin-3-yl)diazene als photodissoziierbare Liganden (PDL) verwendet, die in ihrer *trans*-Konfiguration mit NiTPPF<sub>20</sub> paramagnetische 1:1-, 2:1-Komplexe, oder bei höheren Konzentrationen bzw. im Festkörper paramagnetische Koordinationspolymere bilden.<sup>[50]</sup> Durch Belichtung mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm konnten die Liganden in ihre *cis*-Konformation geschaltet werden und somit nicht mehr koordinieren (Abb. 1.6). Eine Konformationsanalyse hat dabei ergeben, dass die Azogruppe in der 3-Position des Pyridinrings substituiert werden muss, damit das *trans*-Isomer noch koordinieren kann und es im *cis*-Isomer aus sterischen Gründen



**Abb. 1.6:** Das Prinzip des LD-CISSS mit photodissoziierbaren Liganden. Durch Belichtung kann zwischen der bindenden *trans*-Form (links) und der nicht-bindenden *cis*-Form (rechts) hin- und hergeschaltet werden.

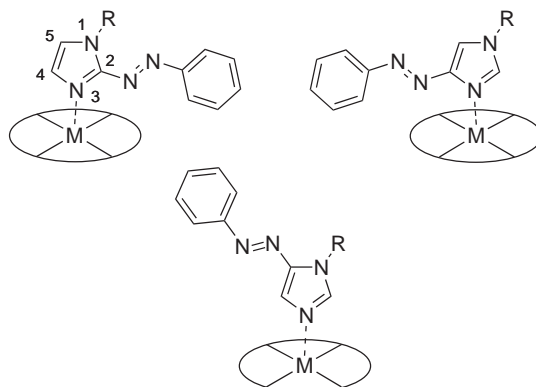
zur Dissoziation kommt. Desweiteren konnte so herausgefunden werden, dass eine Substitution sterisch anspruchsvoller Gruppen in der 4-Position des Pyridinrings das nicht bindende *cis*-Konformer gegenüber dem bindenden Konformer bevorzugt. Somit gelang es, den paramagnetischen Anteil der Nickelionen in einer Lösung von Nickel(II)porphyrin reversibel mit Licht zu schalten. Der Anteil lag bei 20% für das photochemische Gleichgewicht des *cis*-Isomers und bei 68% für das *trans*-Isomer.<sup>[50]</sup> Ein weiterer Ansatz war der Einsatz von 3-Phenylazopyridinen, der auf dem gleichen Prinzip beruht.<sup>[51]</sup> Mit diesen bildet NiTPPF<sub>20</sub> keine Koordinationspolymere mehr, sondern die 1:1- und 2:1-Komplexe. Der Phenylring bietet in diesem Fall eine größere Vielfalt an möglichen Substitutionsstellen für die Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen. Hierbei stellten sich zwei *tert*-Butylgruppen in *meta*-Position des Phenylringes als die effektivste sterisch anspruchsvolle Substitution heraus. Dadurch konnte mit Hilfe eines entsprechend substituerten Phenylazopyridins der paramagnetische Anteil im Nickel(II)porphyrin zwischen 72% im *trans*-Isomer und 32% im *cis*-Isomer geschaltet werden. Beim Design der Azopyridine als photodissoziierbare Liganden konnte von THIES *et al.* der mathematische Erweis erbracht werden, dass die maximale Schalteffizienz ( $SE_{max}$ ) nur von den Assoziationskonstanten der beiden Konfigurationen abhängig ist.

$$SE_{max} = 100 \cdot \frac{1 - \sqrt{K_{cis}/K_{trans}}}{1 + \sqrt{K_{cis}/K_{trans}}} \quad (1.1)$$

Aus der Formel 1.1 ist ersichtlich, dass  $SE_{max}$  sich 100% nähert, wenn entweder die Assoziationskonstante des assoziierenden Isomers sehr groß wird oder die des dissoziierenden sehr klein. Da die Erhöhung der Assoziationskonstante sich immer auf beide Isomere auswirkt, ist es erfolgsversprechender den Liganden derart zu designen, dass die nicht bindende Form, in diesem Fall also die *cis*-Konfiguration, eine sehr geringe Assoziationskonstante besitzt. Darüberhinaus ist es wichtig, dass die Schaltung in das *cis*-Isomer so effektiv wie möglich verläuft. Denn je höher der Anteil der dissoziativen Form, desto geringer der Anteil an assoziierender Form und somit auch der Anteil an paramagnetischem Komplex. Das bedeutet also, dass selbst wenn das *cis*-Isomer eine sehr niedrige Assoziationskonstante besitzt, es immer noch zur Ausbildung des paramagnetischen Komplexes kommen kann, sofern noch das *trans*-Isomer vorliegt. Dieser Umstand wird vor allem bei sehr hohen Verhältnissen des Liganden zum Nickel(II)porphyrin wichtig, wie es bei den Azopyridinen der Fall ist. Bei einem 1000-fachen Überschuss an Ligand liegt selbst nach einer 90%igen Isomerisierung immer noch der 100-fache Überschuss an bindendem *trans*-Isomer vor. Daher ist die Erhöhung der Assoziationskonstanten ebenfalls ein wichtiger Faktor beim Design

effektiver PDLs, denn somit können die Verhältnisse von Ligand zu Metallkomplex verringert werden. Daher wurden in 4-Position des Pyridinrings elektronenschiebende Gruppen eingeführt, um die Assoziationskonstante zu erhöhen. Dabei konnte eine Methoxy-Gruppe die Assoziationskonstante um den Faktor 3 erhöhen und sorgt somit dafür, dass ein ideales Schaltverhältnis schon bei ca. 200-fachem, an Stelle von 1000-fachem Überschuss an Ligand erreicht wird. Jedoch geschah dies auf Kosten der Schalteffizienz, da die Methoxy-Gruppe einen geringeren sterischen Anspruch besitzt als die Methyl-Gruppe und somit das *cis*-Konformer ebenfalls in der Lage war zu assoziieren.<sup>[50]</sup>

Da die Assoziationskonstanten der Azopyridine trotz Einführung elektronenschiebender Gruppen immer noch gering waren, wurde in der Arbeitsgruppe HERGES bereits nach alternativen PDLs gesucht. Dabei bot sich der Austausch von Pyridin gegen einen Heterocyclus mit höherer Assoziationskonstante wie Imidazol an. Aus der bereits vorangegangenen Konformeranalyse für die Azopyridine wurde ersichtlich, dass nur die an der 5-Position substituierten Imidazole als mögliche PDLs in Frage kommen. In Vorarbeiten konnten die 5-Phenylazoimidazole synthetisch er-



**Abb. 1.7:** Vereinfachtes Bindungsmodell der möglichen *N*-substituierten Phenylazoimidazole. Bei den 2- und 4-substituierten Phenylazoimidazolen (oben) kommt es im Gegensatz zu den 5-substituierten (unten) zu einer sterischen Hinderung bei der axialen Assoziation.

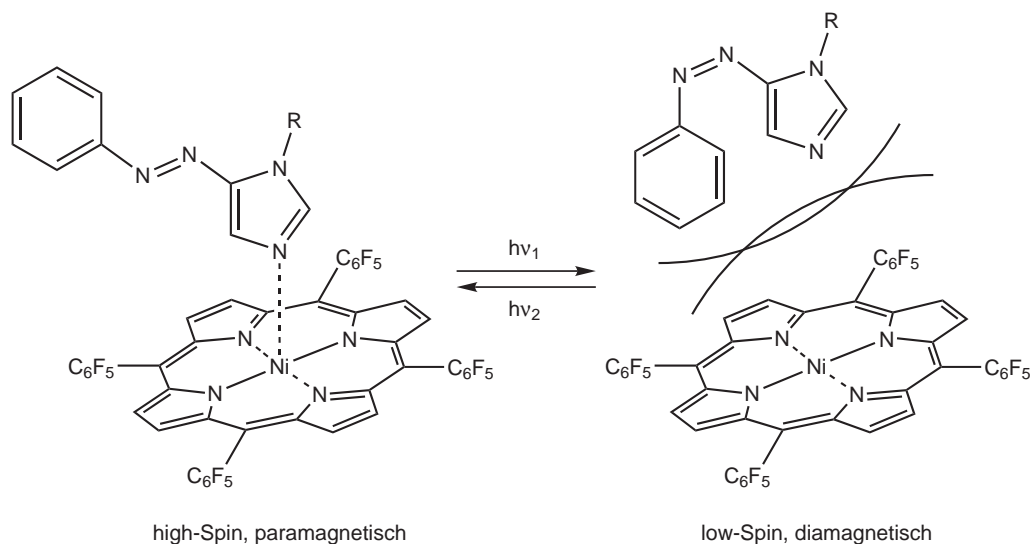
schlossen werden, welche bis zu dem Zeitpunkt noch nicht verfügbar waren.<sup>[52]</sup> Erste Untersuchungen zeigten bereits, dass nur *N*-substituierte Phenylazoimidazole durch Belichtung in das entsprechende *cis*-Isomer überführt werden konnte. Bei der sogenannten NH-Form, welche keine Substituenten am Imidazol-Stickstoff trägt, gelang dies nicht. Ein ähnliches Verhalten konnte von SINHA *et al.* für 2-Phenylazoimidazole beobachtet werden.<sup>[53]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass protische Lösungsmittel die Rückisomerisierung von *cis*-2-Phenylazoimidazol deutlich beschleunigen. Da die NH-Form in der Lage ist sich selbst zu protonieren, findet dieser Prozess bereits ohne

---

äußeres Eingreifen statt und das *cis*-Isomer ist dadurch nur schwer nachzuweisen. Daraus folgt, dass für die Verwendung als PDL, nur die 5-Phenylazoimidazole in Frage kommen, die am Imidazol-Stickstoff substituiert sind.

## 2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Verbesserung des bereits bekannten Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switch (LD-CISSS)-Effektes, also der lichtinduzierten Spinschaltung von Übergangsmetallkomplexen bei Raumtemperatur durch photodissoziierbare Liganden.<sup>[47,50,51]</sup> Dazu sollten, statt der bisher verwendeten Azopyridin- und Phenylazopyridin-Liganden, die dafür entwickelten Phenylazoimidazole verwendet werden.<sup>[52]</sup> Imidazol als heterocyclische bindende Einheit des Liganden hat gegenüber Pyridin den Vorteil einer höheren Assoziationskonstanten an Übergangsmetallen.<sup>[54]</sup> Für den LD-CISSS geeignete Metallionen wären z.B. Eisen(II) und Nickel(II), da sie ihren Spinzustand mit Änderung der Koordinationszahl wechseln. Für die Untersuchungen wurde das chemisch robustere Nickel(II) gewählt, welches in einem quadratisch-planaren Grundgerüst vorgelegt wird und dort diamagnetisch ist (low-Spin). Durch Addition von Phenylazoimidazolen als axiale Liganden soll es dann zum Spinwechsel in den paramagnetischen high-Spin-Zustand kommen (Abb. 2.1). Als Grundgerüst soll Nickel(II)-5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-porphyrin (NiTPPF<sub>20</sub>) dienen.<sup>[48,49]</sup> Es hat sich in den vorherigen Untersuchungen



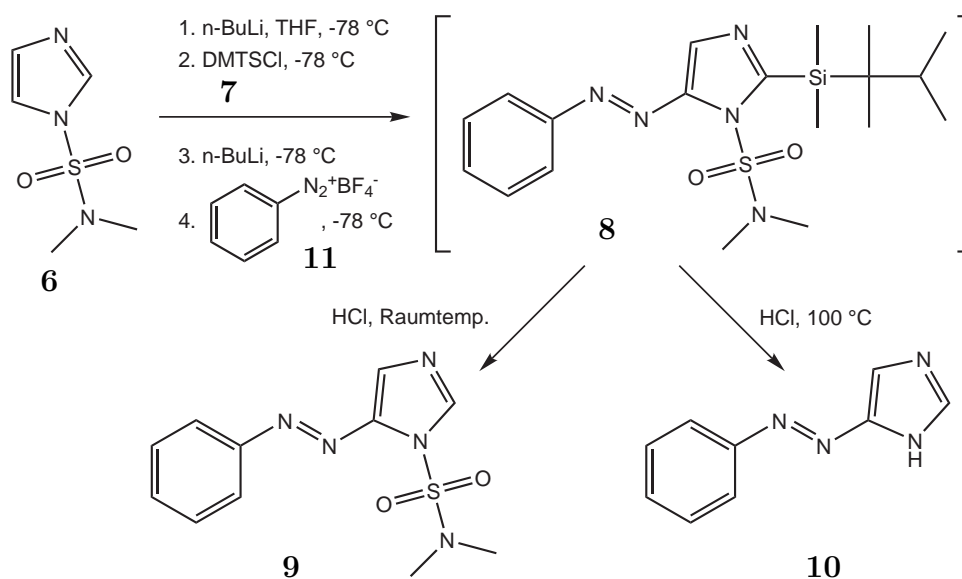
**Abb. 2.1:** Das Prinzip des LD-CISSS mit einem 5-Phenylazoimidazol als photodissoziierbarem Ligand. Durch Belichtung kann zwischen der assoziierenden *trans*-Form (links) und der dissoziierenden *cis*-Form (rechts) hin- und hergeschaltet werden, wodurch der Spinwechsel hervorgerufen wird.

als geeignet herausgestellt und man erhält somit eine gute Vergleichbarkeit zwischen den bisher untersuchten Azopyridinen und den zu untersuchenden Phenylazoimidazolen.<sup>[47,50,51]</sup> Die Assoziation und der damit auftretende Paramagnetismus sollen mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht werden. Weiterhin sollte die Synthese der Phenylazoimidazole optimiert und weiter geführt werden, um neue, zur Assoziation geeignete Liganden zu erhalten. Dabei war aus der Konformationsanalyse der Azopyridine bekannt, dass nur an der 5-Position phenylazosubstituierte Imidazole zur Koordination an Metallporphyrinen befähigt sein würden. Darüberhinaus muss der Imidazol-Stickstoff substituiert sein, da es ansonsten wegen sehr schneller thermischer Rückisomerisierung nicht zu einer effizienten photochemischen *trans-cis* Isomerisierung kommen kann. Durch weitere Modifikation des Phenylringes sollten die Phenylazoimidazole so weit optimiert werden, dass die *cis*-Konfiguration aufgrund sterischer Wechselwirkung dissoziiert, während die *trans*-Konfiguration ungehindert binden und somit den Spinwechsel hervorrufen kann.

## 3 Theoretischer Teil

### 3.1 Bestimmung der Assoziationskonstanten

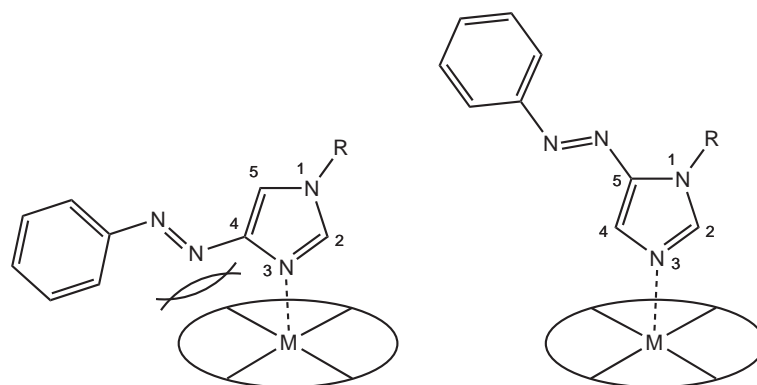
Aus den Vorarbeiten war bereits die Synthese für die 5-Phenylazoimidazole bekannt.<sup>[52]</sup> Da die klassischen Methoden zur Azokupplung für dieses System nicht erfolgreich waren, musste eine neue Methode entwickelt werden. In der Syntheseübersicht in Abb. 3.1 ist die Vorgehensweise gezeigt. Das mit einer Dimethylsulfamoyl-Gruppe geschützte Imidazol **6**<sup>[55]</sup> wird in einer Eintopf-Reaktion an 2-Position lithiiert und anschließend mit **7** silylgeschützt.<sup>[56,57]</sup> Die Azokupplung erfolgt aus einer zweiten Lithiierung und anschließender Umsetzung mit einem Diazoniumsalz. Das doppelt geschützte Produkt **8** wurde nicht aufgereinigt, sondern direkt weiter eingesetzt. Durch Behandeln mit 2 N Salzsäure bei Raumtemp. konnte 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**) und unter Rückfluss 4(5)-Phenylazoimidazol (**10**) erhalten werden. Von diesen beiden Molekülen eignet sich **10** nicht als photodissozi-



**Abb. 3.1:** Die Umsetzung mit *n*-BuLi und Dimethylhexylsilylchlorid (**7**) schützte die 2-Position. Durch weitere Umsetzung mit *n*-BuLi und dem Diazoniumsalz **11** erfolgte die Azokupplung. Die Entschützung mit 2 N Salzsäure unter Rückfluss bzw. bei Raumtemp. führte zu 1-Dimethylsulfamoyl-5-(phenylazo)imidazol (**9**) und 4(5)-(Phenylazo)imidazol (**10**).



ierbarer Ligand. Es lässt sich bei Raumtemp. gar nicht und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  nur ungenügend durch Belichtung in seine *cis*-Konformation überführen. Desweiteren liegt es durch Tautomerie am Imidazolring in zwei möglichen Formen vor, von denen nur eine zur Koordination befähigt ist. Durch Substitution an *N*-1 kann die Tautomerie unterdrückt werden und man erhält zwei mögliche Regioisomere, von denen es in einem Fall zu einer sterischen Wechselwirkung zwischen der Azogruppe und dem Metallporphyrin kommen würde (Abb. 3.2). Nur das 1,5-substituierte Phenylazoimidazol ist zur Koordination befähigt, womit 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**) folglich ein möglicher Kandidat als photodissoziierbarer Ligand ist.



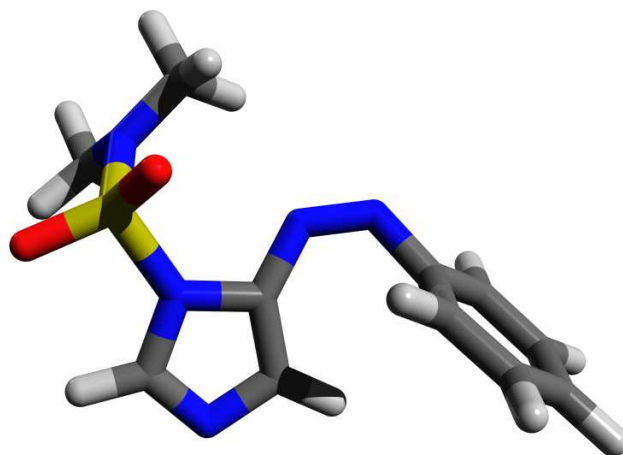
**Abb. 3.2:** Die Regioisomere *N*-substituierter Phenylazoimidazole in einem vereinfachten Bindungsmodell.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Titration hat sich zur Bestimmung der Assoziationskonstanten als eine genaue und zuverlässige Methode erwiesen. Das in Toluol zuvor noch diamagnetische Nickelporphyrin bildet durch Addition axialer Liganden den paramagnetischen fünffach koordinierten Komplex mit der Assoziationskonstanten  $K_{1S}$ . Bei weiterer Addition bildet sich der ebenfalls paramagnetische sechsfach koordinierte Komplex mit der Assoziationskonstanten  $K_2$ . Der Paramagnetismus des Nickels führt dabei zu einem Tieffeld-Shift des Signals für die Pyrrol-Protonen des Porphyrins. Durch die schnelle Komplexbildung und Dekomplexierung der Liganden erhält man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein gemittelttes Signal der diamagnetischen und paramagnetischen Spezies, welches zwar stark verbreitert, aber noch gut bestimmbar ist.<sup>[47]</sup> Das Startsignal des freien Porphyrins liegt bei 8.53 ppm und wandert im Laufe der Titration bis zu seinem Sättigungspunkt, der bei ca. 53.4 ppm liegt. Die erhaltenen Titrationswerte werden nach einem Bindungsmodell in einer nicht-linearen Regression angeglichen und daraus werden die Assoziationskonstanten  $K_{1S}$  und  $K_2$  bestimmt. Diese Methode wurde auch zur Bestimmung der Assoziationskonstanten substituierter Pyridine<sup>[47]</sup>, Azopyridine<sup>[50]</sup> und Phenylazopyridine<sup>[51]</sup> benutzt, so dass die Werte gut miteinander vergleichbar sind.

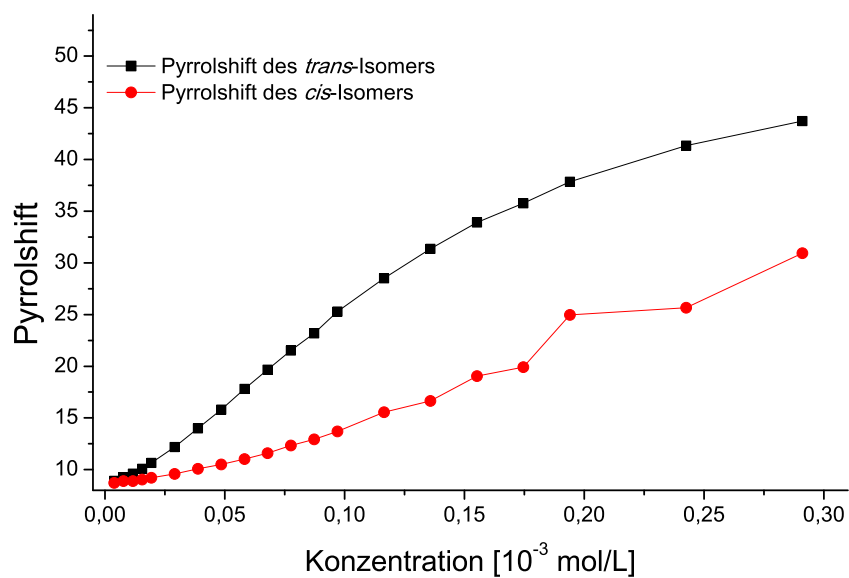
Für die Bestimmung der Assoziationskonstanten von 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenyl-azoimidazol (**9**) wurde zunächst in 20 NMR-Röhrchen 100  $\mu\text{L}$  einer  $9.70 \cdot 10^{-3}$  M Lösung von  $\text{NiTPPF}_{20}$  in Toluol- $\text{d}_8$  vorgelegt. Dazu wurden verschiedene Mengen einer 0.432 M Lösung von **9** in Toluol- $\text{d}_8$  zutitriert und mit Toluol- $\text{d}_8$  auf 500  $\mu\text{L}$  aufgefüllt. Die dazutitrierten Mengen wurden dabei so gewählt, dass sich feste Verhältnisse zwischen Ligand und Porphyrin von 2:1 bis 150:1 in verschiedenen großen Abständen bilden. Anschließend wurden die NMR-Röhrchen am oberen Ende mit einem Piezo-Brenner abgeschmolzen, so dass die Konzentrationen der Lösungen auf lange Zeit stabil bleiben. Durch die Messung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren konnten die chemischen Shifts der Pyrrol-Protonen erhalten werden, woraus durch nicht-lineare Regression die Assoziationskonstanten  $K_{1S} = 1.86 \text{ Lmol}^{-1}$  und  $K_2 = 27.19 \text{ Lmol}^{-1}$  bestimmt wurden. Ein Vergleich mit den bereits erhaltenen Werten für die Pyridin-Derivate von THIES *et al.* zeigt, dass **9** bei der Assoziationskonstanten in der Größenordnung von elektronenarmen Pyridinen wie 3-Phenylazopyridin ( $K_{1S} = 2.80 \text{ Lmol}^{-1}$  und  $K_2 = 17.0 \text{ Lmol}^{-1}$ ) und Ethyl-4-pyridincarboxylat ( $K_{1S} = 2.90 \text{ Lmol}^{-1}$  und  $K_2 = 19.8 \text{ Lmol}^{-1}$ )<sup>[47]</sup> liegt.<sup>[47,51]</sup>

Für die Bestimmung der Assoziationskonstanten des *cis*-Isomers wurde dieselbe Messreihe verwendet. Aus Vorarbeiten war bereits bekannt, das Licht der Wellenlänge 365 nm dazu geeignet ist, dass *cis*-Isomer anzureichern. Für die Bestimmung der Assoziationskonstanten wurde daher vor jeder Messung für 20 Minuten mit dieser Wellenlänge belichtet. Bei der Auswertung des Spektrums trat ein ungewöhnliches Signal auf. Das Proton an der 4-Position des Imidazolringes ist stark hochfeldverschoben und tritt bei 5.60 ppm auf. Durch DFT-Rechnungen konnte herausgefunden werden, dass im *cis*-Konformer von **9** die beiden aromatischen Ringe in einem Winkel von nahezu  $90^\circ$  zueinander stehen, wodurch es keine Spannung innerhalb des Moleküls gibt. (Abb. 3.3).<sup>[58]</sup> Dadurch ragt das Proton der 4-Position in den Anisotropiekegel des Phenylringes, was für den Hochfeld-Shift verantwortlich ist. Der Anteil an *cis*-Isomer liegt für **9** bei über 95%, im Gegensatz zu Azobenzol oder Azopyridin, bei denen der maximale *cis*-Anteil bei 91% liegt.<sup>[59,60]</sup> Darüber hinaus konnte die Schaltung ins *cis*-Isomer auch in anderen Lösungsmitteln als Toluol beobachtet werden. Es konnten in Chloroform genauso große *cis*-Anteile erhalten werden wie in Toluol, was bei den Azopyridinen bisher nicht möglich war.

Bei der Auswertung der Titrationsreihe wurde zusätzlich zur Lage des Pyrrolprotons das *cis*-zu-*trans*-Verhältnis bestimmt. Dazu wurde jeweils das Singulett der Dimethylsulfamoyl-Gruppe integriert und das Verhältnis der beiden Signale zueinander bestimmt. In Abb. 3.4 ist der Titrationsverlauf der beiden Messungen zu sehen. Man erkennt anhand der Kurvenverläufe, dass die *cis*-Form eine niedrigere Assoziationskonstante besitzt, da die Werte der Tieffeldverschiebung für die Pyrrolpro-



**Abb. 3.3:** Die geometrieoptimierte Struktur (marij-PBE/SV(P)) des *cis*-Isomers von 1-Dimethylsulfonyl-5-phenylazoimidazol (**9**). Man erkennt, dass die beiden aromatischen Ringe nahezu 90° zueinander stehen.



**Abb. 3.4:** Der Titrationsverlauf von 1-Dimethylsulfonyl-5-phenylazoimidazol (**9**) mit NiTPPF<sub>20</sub> in der *trans*-Konformation (schwarz) und im photostationären Gleichgewicht der *cis*-Konformation (rot).

nen niedriger ausfallen. Die Schwankungen innerhalb der Messung des *cis*-Isomers sind dabei auf unterschiedlich hohe *cis*-Anteile zurückzuführen. Es kann durch Aufheizung der Probe während der Belichtung zu geringeren Mengen an *cis*-Isomer kommen. Darüber hinaus kann sich das Shimmen einer paramagnetischen Probe als schwierig erweisen, wodurch die Vorbereitung zur Messung der Probe länger ausfällt und damit die thermische *cis-trans*-Isomerisierung den *cis*-Wert niedriger ausfallen lässt. Die aus der nicht-linearen Regression erhaltenen Assoziationskonstanten des *cis*-Isomers von **9** verringern sich für  $K_{1S}$  im Vergleich zu den entsprechenden Werten für das *trans*-Isomer um den Faktor 2.86 auf  $0.65 \text{ Lmol}^{-1}$  und bei  $K_2$  um den Faktor 2.93 auf  $9.27 \text{ Lmol}^{-1}$ . Auch diese Werte kommen denen des *cis*-3-Phenylazopyridins recht nahe ( $K_{1S} = 1.02 \text{ Lmol}^{-1}$  und  $K_2 = 28.9 \text{ Lmol}^{-1}$ )<sup>[51]</sup>. Die Assoziationskonstanten sind zwar sowohl für das *trans*- als auch das *cis*-Isomer geringer, jedoch ist der Unterschied zwischen den beiden Isomeren von 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**) größer als der für 3-Phenylazopyridin (2.75 für  $K_{1S}$  und 0.59 für  $K_2$ )<sup>[51]</sup>. Die geringe Assoziationskonstante des Imidazolsystems, von der man annehmen würde, dass sie deutlich höher liegen sollte als bei Pyridinsystemen, lässt sich durch die Dimethylsulfamoyl-Gruppe erklären. Die  $\text{SO}_2$ -Gruppe ist stark elektronenziehend und dieser Effekt wird durch die  $\text{NMe}_2$ -Gruppe nur unzureichend ausgeglichen.

Durch die Temperaturabhängigkeit der Assoziationskonstanten lassen sich weiterhin die Bindungsenthalpie und -entropie als thermodynamische Parameter bestimmen. Dazu wurden die Messungen bei vier weiteren Temperaturen (288 K, 308 K, 318 K und 328 K) wiederholt und ebenfalls die Assoziationskonstanten durch nicht-lineare Regression bestimmt (Tab. 3.1). Dabei konnten für 328 K keine Assoziationskonstanten für das *cis*-Isomer bestimmt werden. Durch die erhöhte Temperatur schwankten die *cis*-Anteile zu stark, um eine vernünftige Auswertung zuzulassen. Die Bindungsenthalpien für 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**), die in Tab. 3.2 aufgeführt sind, liegen sowohl für das *trans*- als auch das *cis*-Isomer deutlich unterhalb der Bindungsenthalpien der Pyridine, die zwischen  $-5.29 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $-6.85 \text{ kcal mol}^{-1}$  liegen.<sup>[47]</sup> Im Gegensatz zu den Pyridinen vermindert die elektronenziehende Dimethylsulfamoyl-Gruppe die Stärke der Bindung.

1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**) hat zwar ähnliche Assoziationskonstanten wie 3-Phenylazopyridin, trotzdem liegt die maximale Schalteffizienz deutlich höher (22.3 % für **9** und 7.3 % für 3-Phenylazopyridin<sup>[51]</sup>). Dies liegt zum einen an der höheren optimalen Ligandenkonzentration ( $0.258 \text{ molL}^{-1}$  für **9** und  $0.130 \text{ molL}^{-1}$  für 3-Phenylazopyridin<sup>[51]</sup>), aber auch an dem sterischen Anspruch der Dimethylsulfamoyl-Gruppe. Sie verringert zwar durch ihre elektronenziehende Wirkung die Bindungsstärke des Liganden, jedoch hindert sie damit auch das *cis*-Isomer an der Assoziation. Aber darüber hinaus hat die Dimethylsulfamoyl-Gruppe einen

**Tab. 3.1:** Assoziationskonstanten des *trans*- und *cis*-Isomers von 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**) bei verschiedenen Temperaturen. Zusätzlich die daraus berechnete maximale Schalteffizienz und die optimale Ligandenkonzentration.

<i>trans</i> -Isomer	$K_{1S}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]
288 K	2.26	49.21	111.01
298 K	1.86	27.19	50.58
308 K	1.56	20.01	31.16
318 K	1.24	15.04	18.68
328 K	1.00	11.04	11.00
<i>cis</i> -Isomer			
288 K	0.73	16.71	12.21
298 K	0.65	9.27	6.03
308 K	0.56	8.70	4.84
318 K	0.51	5.21	2.65
SE <sub>Max</sub> (298 K) = 22.3 %    L <sub>opt</sub> (298 K) = 0.258 molL <sup>-1</sup>			

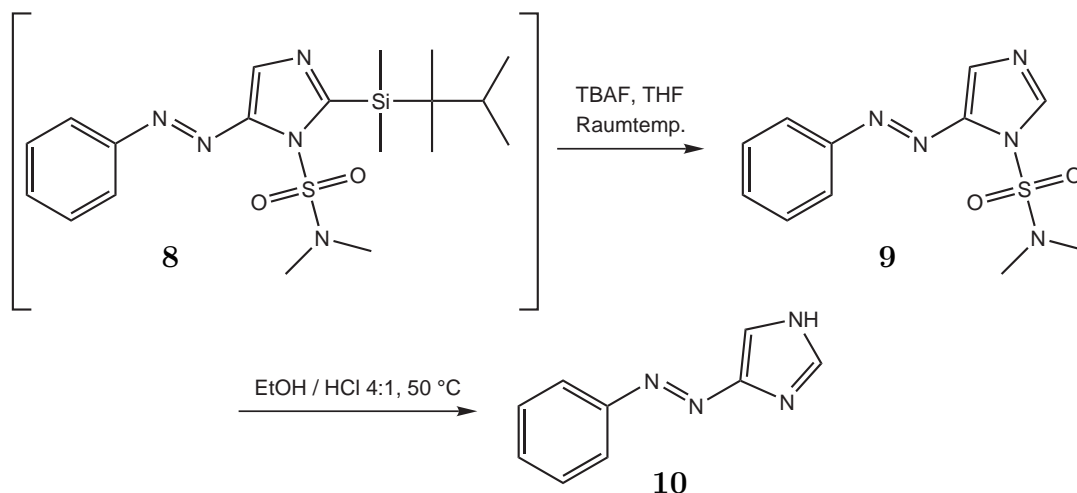
**Tab. 3.2:** Die aus der temperaturabhängigen Messung der Assoziationskonstanten  $K_{1S}$ ,  $K_2$  und  $\beta$  erhaltenen Bindungsenthalpien und -entropien für das *trans*- und *cis*-Isomer von 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**).

<i>trans</i> -Isomer	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal mol <sup>-1</sup> ]
$K_{1S}$	$-3.81 \pm 0.18$	$-11.58 \pm 0.60$
$K_2$	$-6.75 \pm 0.52$	$-15.87 \pm 1.69$
$\beta$	$-10.56 \pm 0.42$	$-27.45 \pm 1.37$
<i>cis</i> -Isomer		
$K_{1S}$	$-2.26 \pm 0.15$	$-8.48 \pm 0.50$
$K_2$	$-6.49 \pm 1.25$	$-17.04 \pm 4.15$
$\beta$	$-8.75 \pm 1.11$	$-25.50 \pm 3.67$

weiteren Nachteil: bei der Messung der Assoziationskonstanten haben sich vor allem bei den höher konzentrierten Proben erste Zersetzungserscheinungen gezeigt. Ob dies durch die bei der Messung aufgetretenen höheren Temperaturen oder durch die Belichtung mit UV-Licht hervorgerufen wurde, kann nicht gesagt werden. Jedoch zeigt auch umkristallisiertes 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**), welches eine tiefrote Farbe hat, nach einigen Wochen Lagerung im Dunklen eine Verfärbung und es erscheint eher schwarz. Auch wenn man aufgrund der Synthesefolge nicht um die Einführung der Dimethylsulfamoyl-Gruppe herum kommt, muss sie durch einen anderen Substituenten ersetzt werden.

### 3.2 Erhöhung der Assoziationskonstanten

Um die Assoziationskonstante des Phenylazoimidazols zu erhöhen, musste eine weniger stark elektronenziehende Gruppe als die Dimethylsulfamoyl-Gruppe eingeführt werden. Das Entfernen der Dimethylsulfamoyl-Gruppe ist im Sauren Milieu möglich.<sup>[56,57]</sup> Aus Vorarbeiten ist bereits bekannt, dass 2 N Salzsäure bei Raumtemperatur zur Entschützung nicht ausreicht, daher wurde die Lösung für 2 h unter Rückfluss erhitzt.<sup>[52]</sup> Diese Reaktion wurde bisher direkt aus der Rohmasse von **8** ausgehend durchgeführt, um sowohl die Silyl-Schutzgruppe als auch die Dimethylsulfamoyl-Gruppe zu entfernen. Jedoch hat die gleichzeitige Entschützung den Nachteil, dass sich die anschließende Aufarbeitung der NH-Form **10** als schwierig erweist. Der polare Imidazol-Rest führt bei der säulenchromatographischen Reinigung zu einem trotz polarer Laufmittel zu niedrigen  $R_f$ -Werten und zum anderen zu einer starken Verbreiterung der Banden. Im Laufe der Arbeit hat sich herausgestellt, dass eine Aufreinigung auf der noch dimethylsulfamoylgeschützten Stufe einfacher durchzuführen ist. Um zu gewährleisten, dass die DMS-Gruppe bestehen bleibt, wurde die Silyl-Gruppe nicht mehr im Sauren, sondern mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) entfernt (Abb. 3.5).<sup>[58]</sup> Durch diese stufenweise Entschützung gelang es, Einkristalle



**Abb. 3.5:** Die Entschützung von **8** gelingt stufenweise durch Umsetzung mit TBAF zu **9** und mit 2 N ethanolischer Salzsäure zu **10**.

von 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**) zu erhalten, die für die Röntgen-Strukturanalyse geeignet waren. Für das Entfernen der Dimethylsulfamoyl-Gruppe hat sich Ethanol als geeigneteres Lösungsmittel als Wasser zur Verdünnung von konz. Salzsäure erwiesen. Die Phenylazoimidazole sind in 2 N ethanolischer Salzsäure besser löslich und lassen sich nahezu quantitativ schon bei 50 °C entschützen. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass nach anschließender Aufarbeitung keine säulenchro-

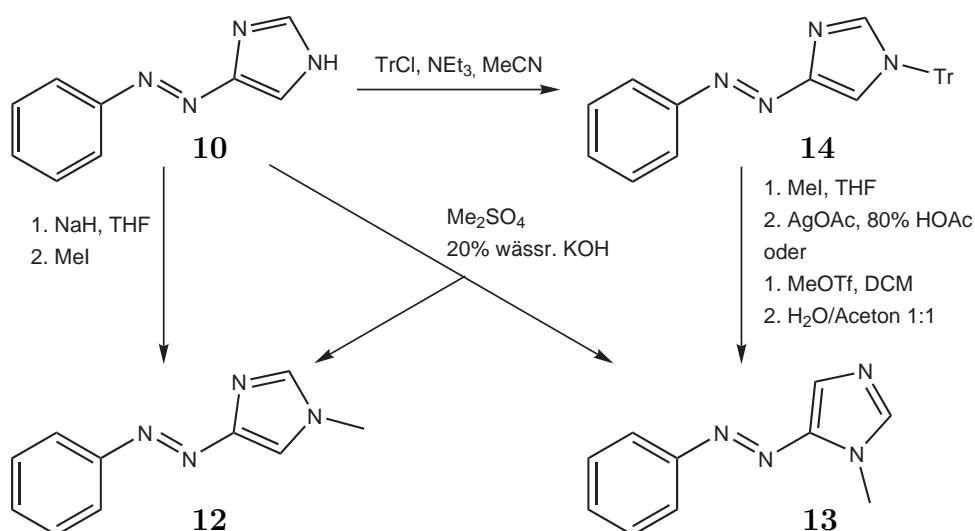
matographische Reinigung notwendig ist und die NH-Form direkt weiter eingesetzt werden kann.

Der Substituent, der an Stelle der Dimethylsulfamoyl-Gruppe eingeführt werden soll, muss drei Bedingungen erfüllen:

- Er muss eher elektronenschiebend als elektronenziehend sein, um die Assoziationskonstante zu erhöhen.
- Er muss sterisch anspruchsvoll genug sein, um das *cis*-Konformer an der Koordination zu hindern.
- Er muss das gleiche Substitutionsmuster haben wie 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**) und sollte leicht einzuführen sein.

Ein Alkylrest erfüllt alle diese Bedingungen und hat den Vorteil, dass er in seiner Größe noch variiert werden kann. Der einfachste einzuführende Alkylrest ist eine Methyl-Gruppe. Jedoch kann die direkte Methylierung von 4(5)-Phenylazoimidazol (**10**) aufgrund der Tautomerie zu zwei verschiedenen Produkten führen. Deprotoniert man **10** mit Natriumhydrid in THF und setzt es anschließend mit Methyljodid um, so führt dies ausschließlich zu 1-Methyl-4-phenylazoimidazol (**12**) (64% Ausbeute), welches das falsche Substitutionsmuster zur Koordination besitzt. Mit Dimethylsulfat in 20%iger wässr. Kalilauge als Methylierungsmittel reagiert **10** zu 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**), jedoch nur in 33% Ausbeute. Desweiteren fällt zu 17% das unerwünschte Regioisomer **12** an.<sup>[58]</sup> Da die direkte Methylierung nur unzureichend zu dem gewünschten Produkt **13** führte, wurde ein zweistufiger Weg zur regioselektiven Methylierung von Imidazolen gewählt.<sup>[61]</sup> Dazu wurde 4(5)-Phenylazoimidazol (**10**) zunächst mit Tritylchlorid in Acetonitril und Triethylamin als Base zu 1-Trityl-4-phenylazoimidazol (**14**) umgesetzt (76% Ausbeute). Tritylchlorid ist dabei sterisch so anspruchsvoll, dass es immer regioselektiv zum 1,4-substituierten Imidazol reagiert. Die darauf folgende Umsetzung mit Methyljodid führt zunächst zum Imidazoliniumsalz. Entzieht man diesem nun durch Fällung mit einem Silbersalz das Anion, so spaltet das Imidazolinium einen seiner Reste ab. Das Tritylkation wird durch die mesomere Stabilisierung gegenüber dem Methylrest bevorzugt abgespalten. Durch diesen zweistufigen Prozess wird regioselektiv das 1,5-substituierte Imidazol **13** mit 76% Ausbeute erhalten (58% über zwei Stufen). Da sich die Aufarbeitung dieser Synthese als sehr aufwendig herausstellte, wurde noch ein zweiter Weg verfolgt. Dazu wurde anstelle von Methyljodid als Methylierungsmittel das reaktivere Methyltriflat verwendet, um das Imidazoliniumsalz zu bilden.<sup>[62,63]</sup> Dieses wurde anschließend mit einer Wasser/Aceton-Mischung zur Abspaltung des Tritylrestes versetzt. Auf



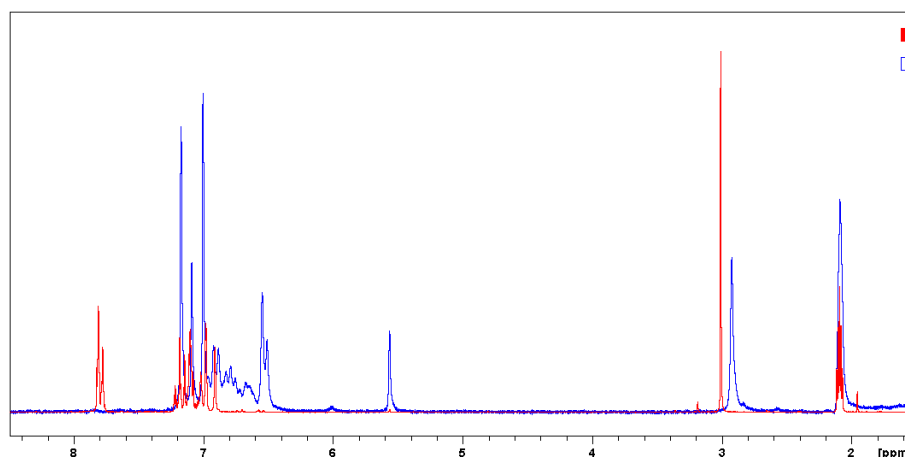


**Abb. 3.6:** Die verschiedenen Methoden zur Methylierung von 4(5)-Phenylazoimidazol (**10**) zu den beiden Regioisomeren 1-Methyl-4-phenylazoimidazol (**12**) und 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**).

diese Weise konnte 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) mit weniger Aufwand auch in 76%iger Ausbeute erhalten werden.

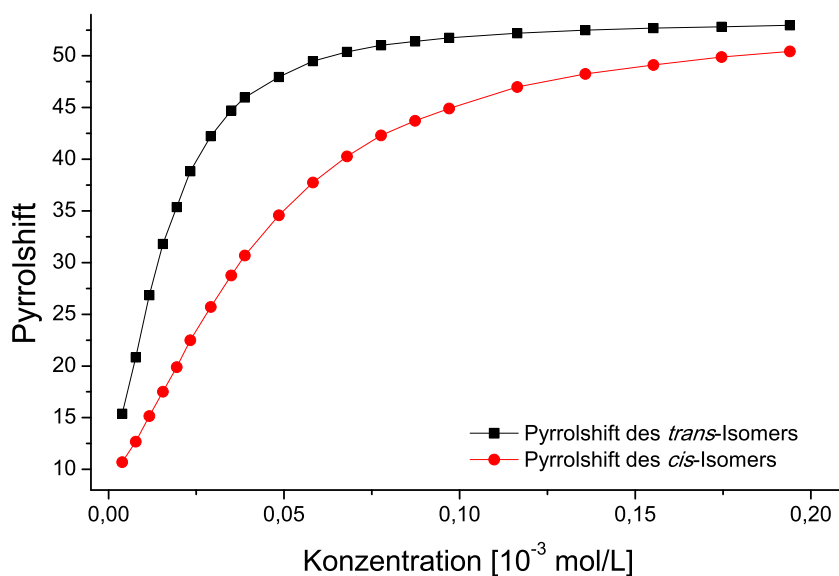
Um zu überprüfen ob der Austausch der Dimethylsulfamoyl-Gruppe gegen eine Methyl-Gruppe die gewünschte Erhöhung der Assoziationskonstante gebracht hat, wurde von 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) ebenfalls eine Messreihe wie für **9** angefertigt. Es wurden wieder 20 NMR-Röhrchen mit je  $100 \mu\text{L}$  einer  $9.70 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  Lösung von  $\text{NiTPPF}_{20}$  in Toluol- $\text{d}_8$  vorgelegt und mit verschiedenen Mengen einer  $0.267 \text{ M}$  Lösung von **13** in Toluol- $\text{d}_8$  versetzt. Anschließend wurde mit Toluol- $\text{d}_8$  auf  $500 \mu\text{L}$  aufgefüllt und die Röhrchen abgeschmolzen. Die Verhältnisse wurden bei dieser Titrationsreihe so gewählt, dass sie in verschiedenen großen Abständen von 2:1 bis 100:1 reichen. Der Endpunkt der Titration wurde hierbei etwas niedriger gewählt als bei **9**, da man eine höhere Assoziationskonstante erwartet und man daher schon bei niedrigeren Konzentration in den Bereich der Sättigung kommt. Für die Bestimmung der Assoziationskonstanten von **13** wurde ähnlich vorgegangen wie für 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**). Die 20 Proben wurden bei vier verschiedenen Temperaturen (298 K, 308 K, 318 K und 328 K) im NMR-Spektrometer gemessen und für das *cis*-Konformer vor jeder Messung für 20 Minuten mit Licht der Wellenlänge 365 nm belichtet. Hierbei konnten sogar *cis*-Anteile von über 98% erreicht werden.<sup>[58]</sup> In einem Tieftemperatur-NMR-Experiment wurde überprüft, ob die Schaltung von **13** quantitativ in das *cis*-Isomer verläuft. Dazu wurde eine Probe von 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) in Toluol- $\text{d}_8$  gelöst und in einem lichtdurchlässigen Quarzglas-Dewar mit Hilfe von Trockeneis in Aceton auf  $-78^\circ\text{C}$  herunterge-

kühlt. Dann wurde für 45 Minuten mit Licht der Wellenlänge 365 nm belichtet und direkt danach bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  im NMR-Spektrometer vermessen. Das erhaltene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Abb. 3.7 zeigt, dass die Schaltung quantitativ verlief, denn es besitzt nur Signale des *cis*-Isomers, unter anderem auch wieder ein hochfeldverschobenes Signal bei 5.56 ppm. Dies ist wie bei 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**) das Proton an der 4-Position des Imidazolrings, welches in den Anisotropiekegel des Phenylrings ragt.



**Abb. 3.7:** Gezeigt ist ein Vergleich von 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) in der *trans*-Konfiguration (rot) und in der *cis*-Konfiguration (blau). Es konnte vollständig geschaltet werden, da es keine übereinstimmenden Molekülsignale gibt.

Verglichen mit dem Titrationsverlauf von 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**) erkennt man für 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) einen deutlich steileren Anstieg für die *trans*-Form. Die Bestimmung der Assoziationskonstanten durch nicht-lineare Regression ergab, dass die Assoziationskonstante  $K_{1S}$  für **13** bei 298 K mit  $36.19\text{ Lmol}^{-1}$  fast um den Faktor 20 höher liegt als für **9**. Auch die Assoziationskonstante  $K_2$  hat sich erhöht, jedoch deutlich geringer (Faktor 2.9). Damit liegen die Assoziationskonstanten höher als für alle bisher gemessenen Azopyridin-Derivate. Hier war Bis(4-methylpyridin-3-yl)diazon mit  $K_{1S} = 10.25\text{ Lmol}^{-1}$  und  $K_2 = 45.57\text{ Lmol}^{-1}$  das bisher am besten bindende Molekül.<sup>[50]</sup> Jedoch bindet auch das *cis*-Isomer von **13** immer noch sehr gut und die Assoziationskonstante verringert sich nur um den Faktor 3.45 für  $K_{1S}$  und 1.95 für  $K_2$ . Das effektivste Azopyridin-Derivat Bis(4-isopropylpyridin-3-yl)diazon hat für  $K_{1S}$  den Faktor 33, jedoch ist dieses auch sterisch deutlich anspruchsvoller als **13**.<sup>[50]</sup> Dennoch konnte durch die Erhöhung der Assoziationskonstanten die optimale Ligandenkonzentration auf  $0.031\text{ molL}^{-1}$  gesenkt werden ( $0.092\text{ molL}^{-1}$  für Bis(4-isopropylpyridin-3-yl)diazon<sup>[50]</sup>). Um einen Eindruck davon zu gewinnen, wie stark die Azogruppe die Assoziation beeinflusst, wurde mit die gleiche Methode auch die Assoziationskonstante von Methylimida-



**Abb. 3.8:** Der Titrationsverlauf von 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) mit NiTPPF<sub>20</sub> in der *trans*-Konformation (schwarz) und im photostationären Gleichgewicht der *cis*-Konformation (rot).

**Tab. 3.3:** Für verschiedene Temperaturen erhaltene Assoziationskonstanten des *trans*- und *cis*-Isomers von 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**). Zusätzlich die daraus berechnete maximale Schalteffizienz und die optimale Ligandenkonzentration.

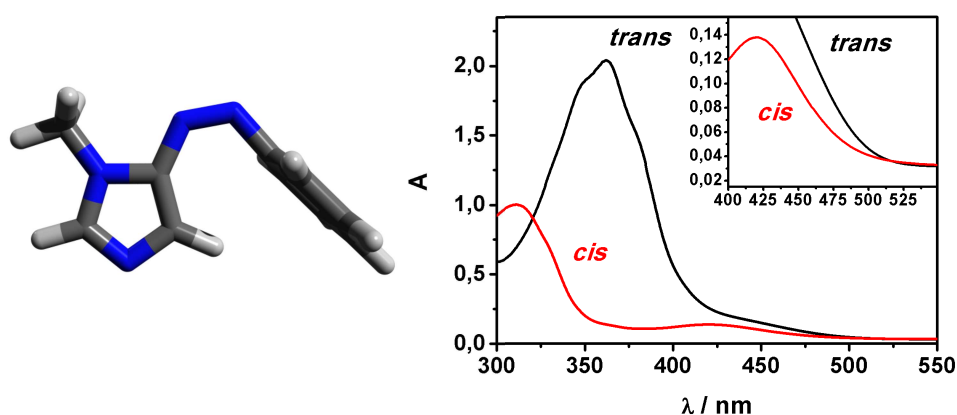
<i>trans</i> -Isomer	$K_{1S}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]
298 K	36.19	80.00	2895.31
308 K	26.61	56.32	1489.90
318 K	17.94	37.93	680.40
328 K	12.66	25.93	328.34
<i>cis</i> -Isomer	$K_{1S}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]
298 K	10.50	41.00	430.42
308 K	8.16	26.75	218.24
318 K	6.47	17.13	110.77
328 K	5.23	13.18	68.85
$SE_{Max}$ (298 K) = 13.1 % $L_{opt}$ (298 K) = 0.032 molL <sup>-1</sup>			

**Tab. 3.4:** Die aus der temperaturabhängigen Messung der Assoziationskonstanten  $K_{1S}$ ,  $K_2$  und  $\beta$  erhaltenen Bindungsenthalpien und -entropien von 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**).

<i>trans</i> -Isomer	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal mol <sup>-1</sup> ]
$K_{1S}$	$-6.87 \pm 0.32$	$-15.89 \pm 1.03$
$K_2$	$-7.32 \pm 0.25$	$-15.81 \pm 0.81$
$\beta$	$-14.19 \pm 0.57$	$-31.70 \pm 1.83$
<i>cis</i> -Isomer	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal mol <sup>-1</sup> ]
$K_{1S}$	$-4.52 \pm 0.03$	$-10.49 \pm 0.10$
$K_2$	$-7.49 \pm 0.45$	$-17.80 \pm 1.45$
$\beta$	$-12.01 \pm 0.48$	$-28.28 \pm 1.53$

zol an NiTPPF<sub>20</sub> bestimmt. Dabei ergab die Messung für die Assoziationskonstante  $K_{1S} = 357.47 \text{ Lmol}^{-1}$ , also einen fast zehnmal höheren Wert als für das Azoimidazol **13**. Verglichen zu dem Unterschied zwischen Pyridin ( $K_{1S} = 8.20 \text{ Lmol}^{-1}$ ) und 3-Azopyridin ( $K_{1S} = 2.80 \text{ Lmol}^{-1}$ ) ist die Abnahme der Assoziationskonstanten deutlich größer. Im 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) steht die elektronenziehende Azogruppe in direkter Konjugation mit dem p-Orbital des bindenden *N*-Atoms im Imidazol. Über eine Störung zweiter Ordnung wird dadurch auch die Elektronendichte am lone pair des *N*-Atoms verringert. Dadurch wird die Assoziation schwächer. Im 3-Phenylazopyridin steht die Azogruppe in meta-Stellung zum *N*-Atom des Pyridinrings. Daher kann sich die elektronenziehende Wirkung weniger stark auswirken und das Assoziationsvermögen des *N*-Atoms wird weniger stark herabgesetzt. Vergleicht man die Bindungsenthalpien von 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) und 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**) miteinander, erkennt man einen deutlichen Anstieg für  $K_{1S}$  und einen geringeren Anstieg für  $K_2$  (Tab. 3.4). Der Grund für den größeren Effekt auf  $K_{1S}$  gegenüber  $K_2$  liegt am Orbitalschema des Nickelporphyrins. Nach der Koordination des ersten Liganden kommt es zu einer energetischen Anhebung des  $d_{z^2}$ -Orbitals und zu einer Absenkung des  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals. Da es durch das elektronenarme Porphyrin schon nach der Koordination des ersten Liganden zu einem Spinwechsel kommt, wird aus dem  $d_{z^2}$ -Orbital ein Elektron in das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital übertragen. Dadurch kommt es zu einer Absenkung der Elektronendichte im  $d_{z^2}$ -Orbital, was die Assoziation von Liganden deutlich erleichtert und die Koordinationsbindung stärkt.

Ein großes Problem bei 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) ist die geringe Rückschaltbarkeit. Betrachtet man das UV/Vis-Spektrum von **13** (Abb. 3.9), so erkennt man, dass das *cis*-Isomer bei ca. 425 nm sein Maximum hat, dieses jedoch eher flach



**Abb. 3.9:** Links: Die berechnete Struktur (marij-PBE/SV(P)) des *cis*-Isomers von 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**).<sup>[58]</sup> Die beiden aromatischen Ringe stehen exakt 90° zueinander. Rechts: Das UV/Vis-Spektrum von **13** in der *trans*- (schwarz) und der *cis*-Konformation (rot). Der vergrößerte Bereich von 400 bis 550 nm zeigt, dass das *trans*-Isomer bei jeder Wellenlänge (bis auf < 320 nm) stärker absorbiert als das *cis*-Isomer.

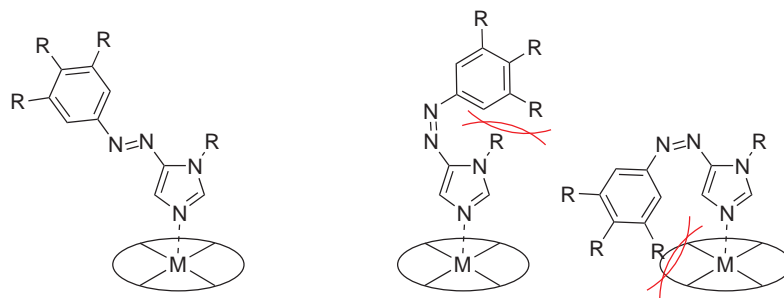
ausfällt. In diesem Bereich absorbiert jedoch das *trans*-Isomer ebenfalls noch. Im Gegensatz zu Azobenzolen und Azopyridinen gibt es keine klare Trennung zwischen der  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande des *trans*-Isomers und der  $n$ - $\pi^*$ -Bande des *cis*-Isomers. Eigentlich ist der  $n$ - $\pi^*$ -Übergang im *cis*-Isomer ein verbotener Übergang, doch wird dieses Verbot in Azobenzolen und Azopyridinen teilweise aufgehoben, da sich die beiden aromatischen Ringe so verdrillen, dass es noch zu einer geringen Überlappung der  $\pi$ -Systeme mit den lone pairs am Azo-Stickstoff kommt. Bei 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) stehen die beiden aromatischen Ringe in der *cis*-Konfiguration exakt 90° zueinander, daher kommt es zu einer Aufhebung der Konfugation zwischen dem Imidazol-Ring und den lone pairs am Azostickstoff. Offenbar reicht die Konfugation zwischen dem Phenylring und den lone pairs nicht aus um die Exrinktion der  $n$ - $\pi^*$ -Bande ausreichend zu erhöhen. Hinzu kommt, dass das *cis*-Isomer thermodynamisch recht stabil ist ( $E_{\text{rel}} = 12.76 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[58]</sup>), da es zu keiner Spannung innerhalb des Moleküls kommt. Dies spiegelt sich auch in der sehr hohen Halbwertszeit von 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) wieder, die bei 528 h liegt. Belichtet man das *cis*-Isomer von **13** mit Licht der Wellenlänge 455 nm, so erhält man nur zu 40% das *trans*-Isomer. Ab diesem Zeitpunkt absorbiert bereits das *trans*-Isomer wieder und es kommt zu keiner weiteren Rückisomerisierung. Die Wellenlänge 455 nm hat sich dabei als die effektivste herausgestellt, weder länger- noch kürzerwellige Lichtquellen brachten eine Verbesserung.

Trotz der geringen Rückschaltbarkeit hat 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) eini-

ge Vorteile gegenüber den bisherigen photodissoziierbaren Liganden. Der Austausch der Dimethylsulfamoyl-Gruppe gegen eine Methyl-Gruppe brachte eine deutliche Erhöhung der Assoziationskonstanten von  $1.86 \text{ Lmol}^{-1}$  auf  $36.19 \text{ Lmol}^{-1}$ . Jedoch bindet auch das *cis*-Isomer mit einer Assoziationskonstanten von  $10.50 \text{ Lmol}^{-1}$  immer noch sehr gut, wobei dies möglicherweise durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen verhindert werden kann. Für eine bessere Rückschaltung muss die Absorption des *cis*-Isomers im Bereich des  $n\text{-}\pi^*$  Absorption erhöht werden.

### 3.3 Verringerung der Assoziation des *cis*-Isomers durch Erhöhung des sterischen Anspruchs

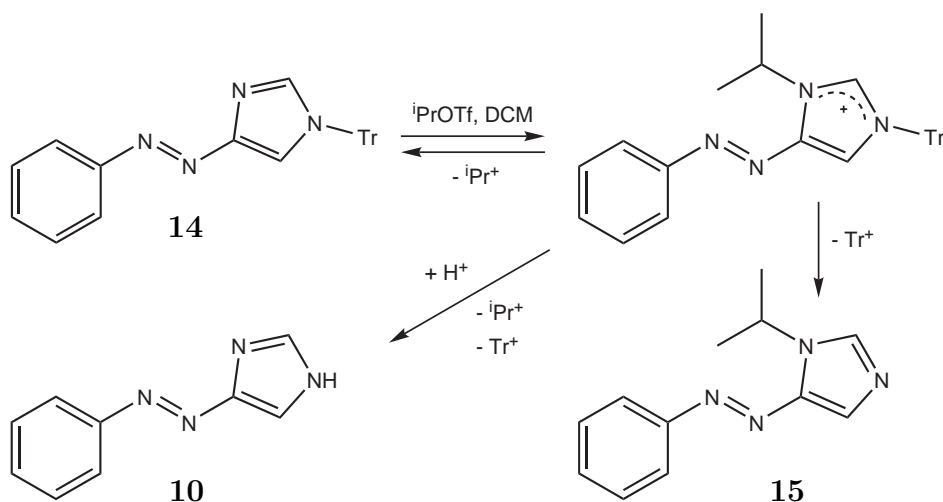
Um den sterischen Anspruch des *cis*-Isomers zu erhöhen, gibt es drei mögliche Ansatzpunkte. Einer wäre die Einführung eines größeren Restes als Methyl am Stickstoff des Imidazolringes. Dadurch könnte man gewährleisten, dass hauptsächlich das *cis*-Konformer vorliegt, in dem der Phenylring in Richtung des bindenden Stickstoffes zeigt (Abb. 3.10). Die Herausforderung besteht dabei in der Einführung des



**Abb. 3.10:** Gezeigt sind die möglichen Komplexe des *trans*- (links) und *cis*-Isomers (rechts) eines 5-Phenylazoimidazols. Durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Reste kann die Assoziation des *cis*-Isomers verhindert werden.

entsprechenden Restes. Wie bereits diskutiert, führt eine direkte Alkylierung von 4(5)-Phenylazoimidazol (**10**) zu zwei verschiedenen Produkten. Je größer der einzuführende Rest wird, desto eher wird das 1,4-substituierte Produkt erhalten, ein Umstand, den man sich bei der Tritylierung zu Nutze macht. Daher wurde wie bei der regioselektiven Synthese von 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) aus 1-Trityl-4-phenylazoimidazol (**14**) vorgegangen. Zunächst wurde versucht, **14** mit Isopropylmethansulfonat umzusetzen, jedoch erwies sich dies als zu unreaktiv. Das reaktivere Isopropyltriflat musste zunächst hergestellt werden.<sup>[64]</sup> Dazu wurden Isopropyljodid und Silber(I)triflat in Diethylether miteinander versetzt und vom ausfallenden Silber(I)jodid getrennt. Die so entstandene Lösung von Isopropyltriflat in Diethylether wurde mit **14** umgesetzt und 1-Isopropyl-5-phenylazoimidazol in 35% Ausbeute erhalten. Es fielen bei der Aufarbeitung zusätzlich noch das Edukt 1-Trityl-4-phenylazoimidazol (**14**) und 4(5)-Phenylazoimidazol (**10**) an, was die geringe Ausbeute erklärt. Das entstehende Imidazoliniumsalz spaltet also in diesem Fall nicht nur das Tritylkation ab, sondern auch das Isopropylkation, welches stabiler als ein Methylkation ist.

In einem <sup>1</sup>H-NMR-Experiment wurde eine Probe des 1-Isopropyl-5-phenylazoimidazols (**15**) zusammen mit NiTPPF<sub>20</sub> in Toluol-d<sub>8</sub> gelöst. Aus der Einwaage konnte ein ungefähres Verhältnis von 38:1 zwischen Ligand und Porphyrin ermittelt wer-

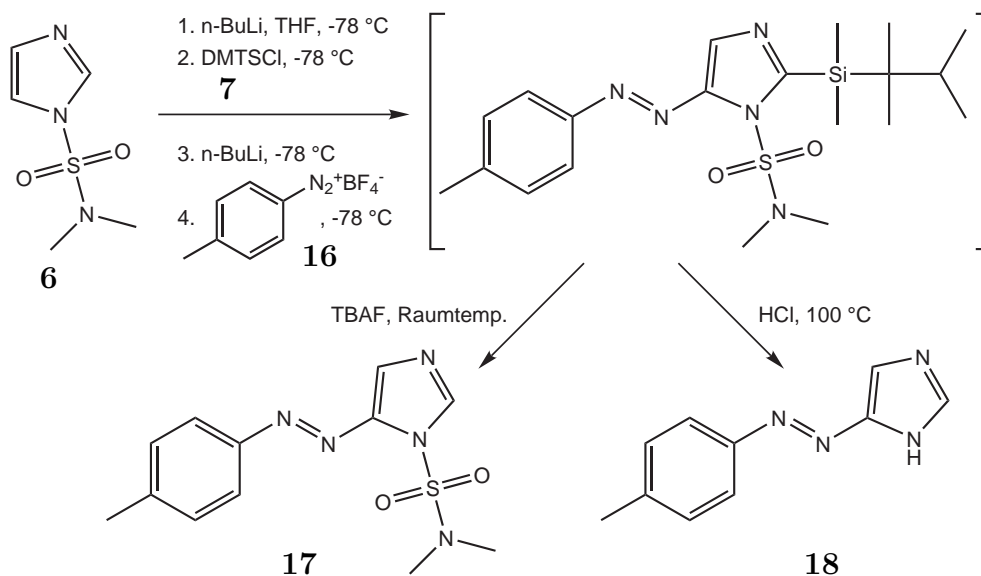


**Abb. 3.11:** Die verschiedenen Produkte, die bei der Umsetzung von 1-Trityl-4-phenylazoimidazol (**14**) mit Isopropyltriflat entstehen können. Dabei wurde 1-Isopropyl-5-phenylazoimidazol (**15**) als Hauptprodukt isoliert.

den. Von der Probe wurde je ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum im unbelichteten (100% *trans*) und mit 365 nm belichteten Zustand (nach 20 Minuten 98% *cis*-Anteil) gemessen und die erhaltenen Werte wurden mit denen für 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) verglichen. Zum Vergleich wurde die Probe mit dem Verhältnis von 40:1 aus der Bestimmung der Assoziationskonstanten herangezogen. Im unbelichteten Zustand erschien das Pyrrol-Proton von NiTPPF<sub>20</sub> bei 51.24 ppm, was mit dem von **13** gut übereinstimmt (51.06 ppm). Bei der belichteten Probe wurde bei gleichem *cis*-Anteil von 98% ein Wert von 41.00 ppm erhalten, wohingegen der Wert von **13** bei 42.29 ppm lag. Die Werte für die tieffeldverschobenen Pyrrolprotonsignale verringern sich bei der Isomerisierung ins *cis*-Isomer für **13** um 8.77 ppm und für **15** um 10.24 ppm. Anhand der Werte ist zu erkennen, dass die Einführung einer Isopropylgruppe anstelle einer Methyl-Gruppe einen messbaren Effekt auf die Assoziation des *cis*-Konformers der Phenylazoimidazole hat, dieser jedoch eher gering ausfällt. In Anbetracht dessen und aufgrund der deutlichen Einbrüche bei den Ausbeuten wurde bei den folgenden Synthesen weiterhin eine Methyl-Gruppe eingeführt. Ihr sterischer Anspruch kann als groß genug angesehen werden und die Einführung eines größeren Restes als der Isopropylgruppe ist nur mit einem unverhältnismäßig großen Syntheseaufwand zu verwirklichen.

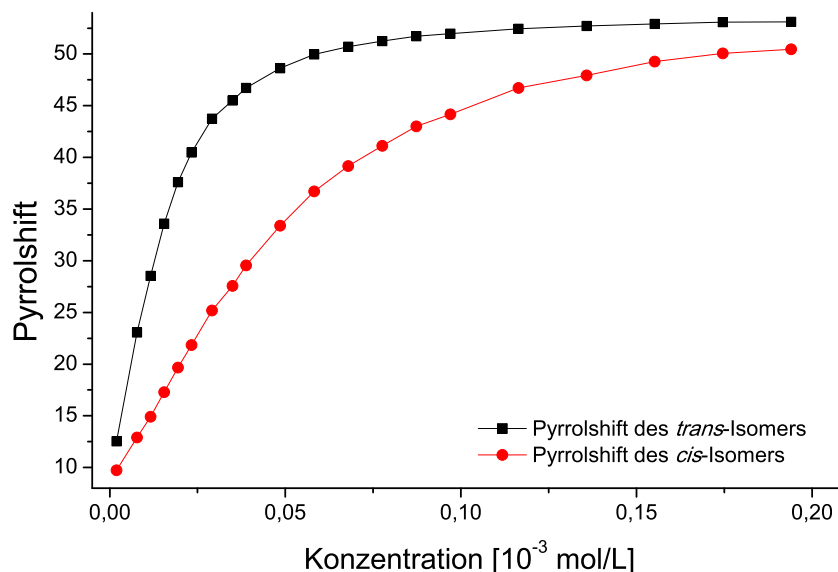
Eine weitere Möglichkeit, das Bindungsvermögen der *cis*-Konfiguration durch erhöhten sterischen Anspruch zu verringern, ist die Substitution der *para*-Position des Phenylringes. Wie man bei 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) erkennen konnte, stehen die beiden aromatischen Ringe in einem Winkel von 90° zueinander (Abb. 3.9).





**Abb. 3.12:** Die Umsetzung mit  $n\text{-BuLi}$  und Dimethylhexylsilylchlorid (**7**) schützte die 2-Position. Durch weitere Umsetzung mit  $n\text{-BuLi}$  und dem Diazoniumsalz **16** erfolgte die Azokupplung. Die Entschützung mit TBAF führte zu 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**17**). Behandeln mit 2 N Salzsäure führte zu 4(5)-(4'-Methylphenylazo)imidazol (**18**).

Somit zeigt die *para*-Position in die Richtung der Koordinationsseite des Imidazolringes (Abb. 3.10). Zunächst wurde für die Erhöhung des sterischen Anspruchs eine Methyl-Gruppe eingeführt. Dazu wurde *p*-Toluidin in einer Ausbeute von 57% in wässr. Tetrafluorborsäure mit Natriumnitrit diazotiert.<sup>[65]</sup> Das erhaltene 4-Methyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**16**) wurde in einer Azokupplung mit dem zuvor geschützten und aktivierten 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**19**) umgesetzt. Für die weitere Aufarbeitung wurden in diesem Fall beide bekannte Wege benutzt, um die Ausbeute direkt vergleichen zu können.<sup>[52,58]</sup> Dazu wurde einmal mit konz. Salzsäure direkt zum 4(5)-(4'-Methylphenylazo)imidazol (**18**) umgesetzt und eine Ausbeute von 35% erhalten. Die Entschützung zu 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**17**) mit TBAF ergab eine Ausbeute von 42%. Die erhöhte Ausbeute bei der Umsetzung mit TBAF ist dabei vermutlich auf die deutlich einfachere Aufarbeitung zurückzuführen. Wie bereits angemerkt erweist sich die säulenchromatographische Aufreinigung auf der Stufe mit dem unsubstituierten Imidazolring als schwierig. Dahingegen erhält man bei der Entschützung von **17** mit 2 N ethanolischer Salzsäure das Azoimidazol **18** in nahezu gleicher Reinheit wie bei der direkten Entschützung mit konz. Salzsäure und es kann unter der Annahme der quantitativen Entschützung direkt weiter eingesetzt werden. Ein erster Versuch **18** direkt mit Dimethylsulfat in 20%iger wässr. Kaliumhydroxidlösung zu methylieren schei-



**Abb. 3.13:** Der Titrationsverlauf von 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**20**) mit NiTPPF<sub>20</sub> in der *trans*-Konformation (schwarz) und im photostationären Gleichgewicht der *cis*-Konformation (rot).

terte an der Aufarbeitung des Produktes. Das erwartete Produkt 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**20**) konnte säulenchromatographisch nicht vom Edukt getrennt werden, sondern es wurde lediglich ein Gemisch der beiden Substanzen erhalten. Daher wurde wieder zunächst mit Tritylchlorid und Triethylamin zu 1-Trityl-4-(4'-methylphenylazo)imidazol (**21**) umgesetzt (96% Ausbeute). Die anschließende Methylierung mit Methyltriflat zu 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**20**) gelang mit 65% Ausbeute, was zu einer Gesamtausbeute von 15% über neun Stufen ausgehend vom *p*-Toluidin führt.

Für die Bestimmung der Assoziationskonstanten von **20** wurde genauso vorgegangen wie bei 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**). Es wurde dafür eine 0.251 M Lösung von **20** in Toluol-*d*<sub>8</sub> verwendet, die restlichen Parameter der Titrationsreihe wurden unverändert gelassen. Nach Belichtung konnten wieder wie bei **13** *cis*-Anteile von 98% erreicht werden. Verglichen mit dem Titrationsverlauf von **13** fallen zunächst keine großen Änderungen auf. Sowohl die Kurven für das *trans*-Isomer als auch das *cis*-Isomer scheinen einander zu gleichen und man könnte annehmen, dass die eingeführte Methyl-Gruppe in der *para*-Position keinen Einfluss hat. Betrachtet man jedoch die Assoziationskonstanten von 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**20**), so fällt für das *trans*-Isomer eine deutliche Erhöhung der Assoziationskonstanten  $K_{1S}$  auf, während die Assoziationskonstante  $K_2$  leicht abnimmt. Die Werte von  $K_{1S}$  und  $K_2$  für das *cis*-Isomer verändern sich hingegen kaum.

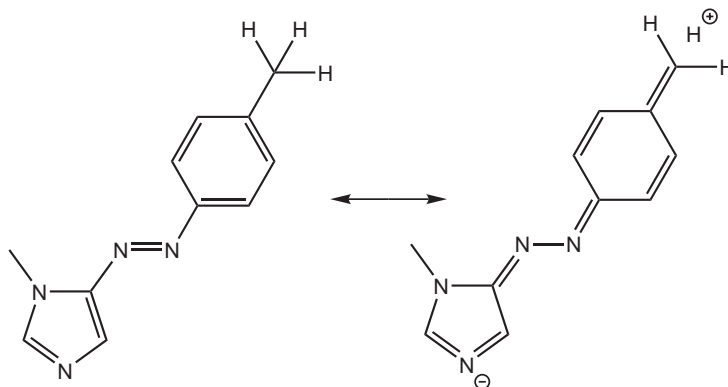
**Tab. 3.5:** Die für die verschiedenen Temperaturen erhaltenen Assoziationskonstanten des *trans*- und *cis*-Isomers von 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**20**). Zusätzlich die daraus berechnete maximale Schalteffizienz und die optimale Ligandenkonzentration.

<i>trans</i> -Isomer	$K_{1S}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]
298 K	46.90	68.30	3203.59
308 K	34.65	47.67	1652.03
318 K	24.16	33.03	797.97
328 K	18.61	24.44	454.84
<i>cis</i> -Isomer	$K_{1S}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]
298 K	10.66	29.95	319.33
308 K	8.10	21.83	176.82
318 K	6.33	16.33	103.39
328 K	5.28	10.11	53.39
SE <sub>Max</sub> (298 K) = 16.9 %    L <sub>opt</sub> (298 K) = 0.054 molL <sup>-1</sup>			

**Tab. 3.6:** Die aus der temperaturabhängigen Messung der Assoziationskonstanten  $K_{1S}$ ,  $K_2$  und  $\beta$  erhaltenen Bindungsenthalpien und -entropien von 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**20**).

<i>trans</i> -Isomer	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal mol <sup>-1</sup> ]
$K_{1S}$	-6.09 ± 0.22	-12.77 ± 0.70
$K_2$	-6.70 ± 0.11	-14.10 ± 0.36
$\beta$	-12.79 ± 0.33	-26.85 ± 1.05
<i>cis</i> -Isomer	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal mol <sup>-1</sup> ]
$K_{1S}$	-5.00 ± 0.07	-12.02 ± 0.24
$K_2$	-7.13 ± 0.94	-17.24 ± 3.02
$\beta$	-12.12 ± 0.88	-29.26 ± 2.79

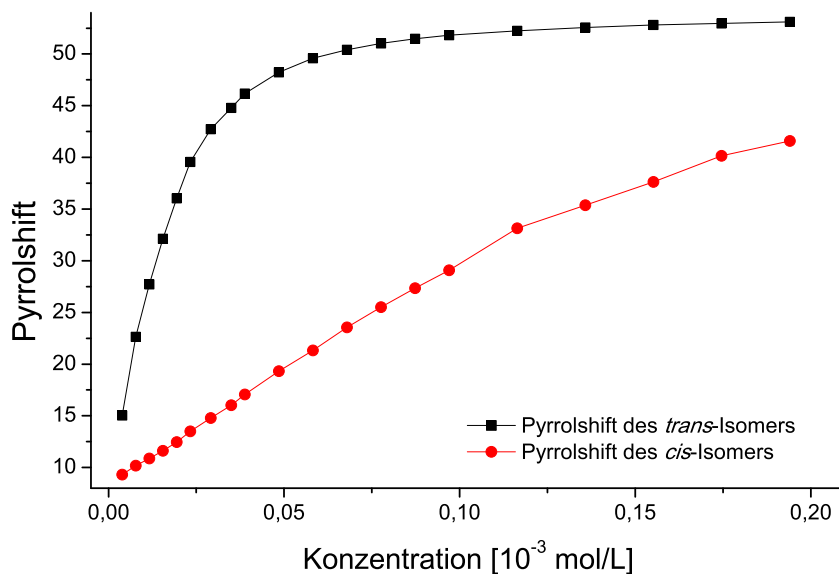
Der Grund für die Erhöhung der Assoziationskonstanten  $K_{1S}$  liegt in der elektronenschiebenden Eigenschaft der Methyl-Gruppe, die sich offensichtlich durch den Phenylring und die Azogruppe bis an das *N*-Atom in 3-Position des Imidazolringes auswirkt. Sobald der Ligand an das Metallzentrum koordiniert, kommt es zu einer Abnahme der Elektronendichte im Imidazolring. Diese wirkt sich aufgrund des  $\pi$ -Elektronensystems auf das gesamte Molekül aus. Mit Hilfe einer „no bond“ Mesomeriestruktur lässt sich die Hyperkonjugation der Methyl-Gruppe veranschaulichen (Abb. 3.14). Elektronenschiebende Gruppen wie Alkylgruppen sind in der



**Abb. 3.14:** Die Hyperkonjugation der Methyl-Gruppe führt zu einer „no bond“ Mesomeriestruktur. Durch diese lassen sich die Erhöhung der Assoziationskonstanten und die Verringerung der thermischen Halbwertszeit erklären.

Lage, diesen Elektronenmangel gut auszugleichen und erhöhen somit bei 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**20**) die Fähigkeit zur Assoziation. Gleichzeitig führt dieser Effekt aber auch zu einer Absenkung der Halbwertszeit. Für **20** liegt diese bei 111 h, dies ist ca. fünfmal kürzer als für das Stammsystem **13**. Durch Mesomerie wird die Bindungsordnung zwischen den *N*-Atomen der Azobindung herabgesetzt, was eine einfachere Rückisomerisierung vom *cis*- ins *trans*-Isomer zulässt.

Die Methyl-Gruppe erhöht zwar die Assoziationskonstante  $K_{1S}$  des *trans*-Isomers, jedoch hat sie kaum einen Einfluss auf das *cis*-Isomer. Vergleicht man die Werte mit denen des 1-Methyl-5-phenylazoimidazols (**13**), so unterscheiden sie sich nur geringfügig. Auch bei den Werten für die Bindungsenthalpien gibt es nur geringfügige Änderungen. Auch hierbei liegen die Werte für 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**20**) in der Größenordnung von **13**. Eine Erklärung wäre, dass sich die sterische Hinderung der Methyl-Gruppe am Phenylring des Phenylazoimidazol beim Binden an das Porphyrin und die verbesserte Donorfähigkeit des Imidazol *N*-Atoms aufheben. Da sich der Einfluss der Methyl-Gruppe als zu gering erwiesen hat, um das *cis*-Konformer an der Assoziation zu behindern, wurde als nächstes eine *tert*-Butyl-Gruppe eingeführt. Diese sollte wie die Methyl-Gruppe ebenfalls einen positiven Ef-



**Abb. 3.15:** Der Titrationsverlauf von 1-Methyl-5-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**26**) mit NiTPPF<sub>20</sub> in der *trans*-Konformation (schwarz) und im photostationären Gleichgewicht der *cis*-Konformation (rot).

fekt auf die Assoziation des *trans*-Isomers haben, jedoch besser für die Erhöhung des sterischen Anspruchs geeignet sein. Bei der Synthese wurde genauso vorgegangen wie für das Methylderivat **20** (Abb. 3.12). Dazu wurde 4-*tert*-Butylanilin in wässr. Tetrafluorborsäure und Natriumnitrit mit einer Ausbeute von 72% diazotiert.<sup>[65]</sup> Das erhaltene 4-*tert*-Butyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**22**) wurde anschließend mit 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) in einer Azokupplung umgesetzt. Es wurden wie bei der vorherigen Synthese beide Aufarbeitungen durchgeführt, um die Ausbeute miteinander zu vergleichen.<sup>[52,58]</sup> Dabei ergab die Umsetzung mit konz. Salzsäure eine Ausbeute von 31% von 4(5)-(4'-*tert*-Butylphenylazo)imidazol (**23**) und die Entschüttung mit TBAF eine Ausbeute von 39% von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**24**). Auch hier zeigte sich, dass die Aufarbeitung von **24** einfacher durchzuführen ist und zu höheren Ausbeuten führt. Die weitere Entschüttung mit 2 N ethanolischer Salzsäure führt zu **23**, welches ohne weitere Aufarbeitung mit Tritylchlorid und Triethylamin zu 1-Trityl-4-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**25**) in einer Ausbeute von 73% umgesetzt wurde. Die Methylierung mit Methyltriflat ergab 1-Methyl-5-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**26**) in 77%iger Ausbeute, womit die Gesamtausbeute über neun Stufen bei 16% lag.

Für die Bestimmung der Assoziationskonstanten wurde wie zuvor vorgegangen. Es wurde dabei eine 0.246 M Lösung von **26** in Toluol-d<sub>8</sub> verwendet und die restlichen Parameter beibehalten. Der Titrationsverlauf in Abb. 3.15 lässt bereits erken-

**Tab. 3.7:** Die für die verschiedenen Temperaturen erhaltenen Assoziationskonstanten des *trans*- und *cis*-Isomers von 1-Methyl-5-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**26**). Zusätzlich die daraus berechnete maximale Schalteffizienz und die optimale Ligandenkonzentration.

<i>trans</i> -Isomer	$K_{1S}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]
298 K	42.06	67.68	2846.65
308 K	27.05	54.70	1479.77
318 K	16.37	44.13	722.38
328 K	12.12	29.90	362.28
<i>cis</i> -Isomer	$K_{1S}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]
298 K	3.86	12.10	46.71
308 K	3.32	7.89	26.24
318 K	2.77	5.28	14.63
328 K	2.27	5.00	11.36
SE <sub>Max</sub> (298 K) = 52.3 %    L <sub>opt</sub> (298 K) = 0.052 molL <sup>-1</sup>			

nen, dass der Einfluss der *tert*-Butyl-Gruppe größer ist als bei der Methyl-Gruppe. Während die Titrationskurve für das *trans*-Isomer denen der vorherigen Messungen ähnelt, fällt die Titrationskurve des *cis*-Isomers deutlich flacher aus. Für das *trans*-Isomer von 1-Methyl-5-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**26**) liegt die Assoziationskonstante  $K_{1S} = 42.06$  Lmol<sup>-1</sup> bei 298 K wie erwartet zwischen denen von **13** (36.19 Lmol<sup>-1</sup>) und **20** (46.90 Lmol<sup>-1</sup>). Die *tert*-Butylgruppe hat einen ähnlichen elektronenschiebenden Effekt auf das Azoimidazol, wodurch die Assoziationskonstante erhöht wird, jedoch fällt dieser geringer aus als bei einer Methyl-Gruppe. Beim *cis*-Isomer von **26** liegt die Assoziationskonstante bei  $K_{1S} = 3.86$  Lmol<sup>-1</sup> um das 2.5-fache niedriger als bei **13** (10.50 Lmol<sup>-1</sup>) und **20** (10.66 Lmol<sup>-1</sup>). Damit hat sich der Faktor zwischen den beiden Isomeren auf 10.9 erhöht. Ähnlich sieht es bei der Assoziationskonstante  $K_2$  aus. Während sich diese für **13** und **20** ungefähr halbiert, wird sie bei 1-Methyl-5-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**26**) für die beiden Isomere um den Faktor 5.6 herabgesetzt.

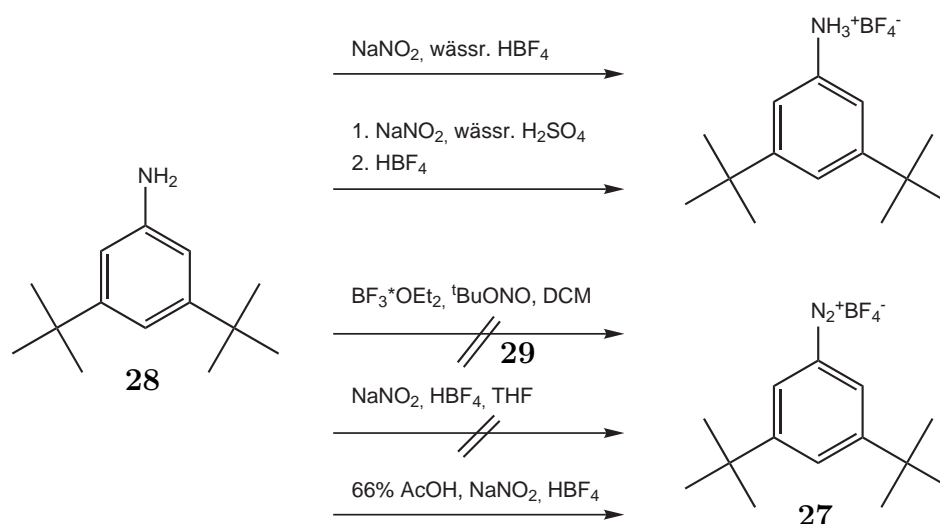
Betrachtet man die Bindungsenthalpien und -entropien von **26**, fällt auf, dass sich diese von denen für **13** und **20** deutlich unterscheiden. Für das *trans*-Isomer sind die Werte von  $K_{1S}$  größer, die für  $K_2$  kleiner, wo hingegen im *cis*-Isomer beide Werte erwartungsgemäß kleiner sind, da es aufgrund der *tert*-Butylgruppe schlechter bindet. Der Grund für die hohen Bindungsenthalpien und -entropien von 1-Methyl-5-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**26**) konnte bisher nicht geklärt werden.

Bei den Phenylazopyridinen haben Rechnungen ergeben, dass eine Substitution in

**Tab. 3.8:** Die aus der temperaturabhängigen Messung der Assoziationskonstanten  $K_{1S}$ ,  $K_2$  und  $\beta$  erhaltenen Bindungsenthalpien und -entropien von 1-Methyl-5-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**26**).

<i>trans</i> -Isomer	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal mol <sup>-1</sup> ]
$K_{1S}$	$-8.24 \pm 0.45$	$-20.22 \pm 1.45$
$K_2$	$-5.15 \pm 0.67$	$-8.82 \pm 2.20$
$\beta$	$-13.39 \pm 0.40$	$-29.06 \pm 1.29$
<i>cis</i> -Isomer	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal mol <sup>-1</sup> ]
$K_{1S}$	$-3.43 \pm 0.22$	$-8.78 \pm 0.72$
$K_2$	$-5.97 \pm 1.12$	$-15.22 \pm 3.60$
$\beta$	$-9.40 \pm 0.93$	$-24.01 \pm 2.98$

3- und 5- Position am Phenylring die größte sterische Hinderung im *cis*-Isomer ergibt.<sup>[51]</sup> Daher wurde auch für die Phenylazoimidazole versucht, an dieser Position sterisch anspruchsvolle Alkygruppen einzuführen. Für die Einführung von Methyl-Gruppen wurde daher zunächst versucht, 3,5-Xylidin in wässr. Tetrafluorborsäure mit Natriumnitrit zu diazotieren. Es gelang jedoch nicht, trotz Variation der Reaktionsbedingungen, das gewünschte Diazoniumsalz in genügender Reinheit für eine weitere Umsetzung herzustellen. Da die vorherigen Untersuchungen ergeben hatten, dass eine Methyl-Gruppe nur einen geringen Effekt auf die Assoziation des *cis*-Isomers hat, wurde auf weitere Bemühungen, das 3,5-Dimethyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat in reinerer Form zu gewinnen, verzichtet. Stattdessen wurde versucht, 3,5-Di-*tert*-butyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**27**) zu synthetisieren, jedoch ergaben sich beim Lösen des 3,5-Di-*tert*-butylanilins (**28**) in wässr. Tetrafluorborsäure Probleme. Durch die beiden *tert*-Butylgruppen im Molekül wird es in wässr. Lösungen so schwer löslich, dass es auch in protonierter Form als Ammoniumsalz ausfällt (Abb. 3.16). Es wurde trotzdem versucht mit Natriumnitrit zu versetzen, jedoch anstelle des Diazoniumsalzes **27** nur das Ammoniumsalz von 3,5-Di-*tert*-butylanilin mit Tetrafluoroborat als Gegenion isoliert. Da von den Tetrafluoroboraten bekannt ist, dass sie schwerlösliche Salze bilden, wurde versucht, die Reaktion in verd. Schwefelsäure durchzuführen. Jedoch löste sich auch in diesem Fall 3,5-Di-*tert*-butylanilin (**28**) nicht und die anschließende Diazotierung verlief erfolglos. Daraufhin wurde versucht, in nicht-wässr. Lösungen zu arbeiten. Dazu hat man das 3,5-Di-*tert*-butylanilin (**28**) in trockenem Dichlormethan gelöst und mit BF<sub>3</sub>-Etherat versetzt. Die anschließende Umsetzung mit *tert*-Butylnitrit (**29**) ergab einen Feststoff in geringer Ausbeute, bei dem es sich um noch stark verunreinigtes 3,5-Di-*tert*-butyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**27**) handelte.<sup>[66]</sup> Der Versuch, **28**

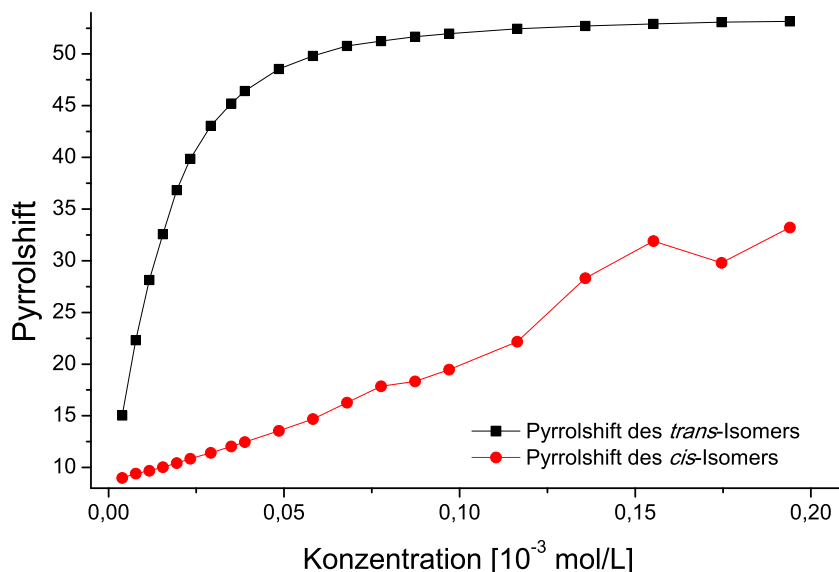


**Abb. 3.16:** Die verschiedenen durchgeführten Versuche zu Synthese von 3,5-Di-*tert*-butyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**27**) aus 3,5-Di-*tert*-butylanilin (**28**).

in THF mit einer Lösung von Natriumnitrit in Tetrafluorborsäure zu diazotieren, führte zum gleichen Ergebnis. Da weder die Diazotierung in wässr. Säure noch in org. Lösungsmitteln zum Erfolg führte, wurde die Reaktion in org. Säure versucht. Diese muss sauer genug sein, um das für die Reaktion benötigte Nitrosyl-Kation zu generieren und gleichzeitig genug aliphatischen Charakter besitzen, um das Ammoniumsalz zu lösen. Hierzu wurde das 3,5-Di-*tert*-butylanilin (**28**) in 66%iger Essigsäure gelöst und mit Natriumnitrit diazotiert. Eine anschließende Fällung als Tetrafluoroborat mit Tetrafluorborsäure ergab **27** in 70% Ausbeute. Dieses wurde nun mit 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) in einer Azokupplung umgesetzt. In diesem Fall wurde auf die saure Entschüttung mit konz. Salzsäure verzichtet, da die vorherigen Synthesen gezeigt haben, dass die zunächst einfache Entschüttung mit TBAF zu höheren Ausbeuten führt. So konnte 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**30**) in 40% Ausbeute dargestellt werden. Die anschließende Entschüttung in 2 N ethanolischer Salzsäure zu 4(5)-(3',5'-Di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**31**) und direkte Umsetzung mit Tritylchlorid und Triethylamin ergab 1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**32**) in einer Ausbeute von 83% über zwei Stufen. Die Methylierung mit Methyltriflat ergab in 62%iger Ausbeute 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**33**), was zu einer Gesamtausbeute von 14% über neun Stufen führt.

Die Bestimmung der Assoziationskonstanten erfolgte wieder durch die bereits bekannte Methode mit einer 0.218 molaren Lösung von **33** in Toluol-d<sub>8</sub>. Der dargestellte Titrationsverlauf zeigt für das *cis*-Isomer von **33** einen nochmals flacheren Verlauf als für 1-Methyl-5-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**26**) (Abb. 3.17). Die Schwan-





**Abb. 3.17:** Der Titrationsverlauf von 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**33**) mit NiTPPF<sub>20</sub> in der *trans*-Konformation (schwarz) und im photostationären Gleichgewicht der *cis*-Konformation (rot).

kungen innerhalb der Titrationskurve sind dabei wieder auf variierende Werte des *cis*-Anteils zurückzuführen. Diese wirken sich aufgrund des hohen Unterschieds zwischen den beiden Assoziationskonstanten  $K_{1S}$  sehr viel stärker aus als in den vorherigen Titrationsverläufen. Für das *trans*-Isomer erhält man für  $K_{1S} = 40.44 \text{ Lmol}^{-1}$ , was gut in die Größenordnung der bisher gemessenen Azoimidazole passt. Sie fällt etwas kleiner aus als bei den in der *para*-Position substituierten Azoimidazolen **20** ( $46.90 \text{ Lmol}^{-1}$ ) und **26** ( $42.06 \text{ Lmol}^{-1}$ ), da es keinen Ausgleich für die Mesomerie der elektronenziehenden Azogruppe gibt. Dennoch fällt sie höher aus als die von **13** ( $36.19 \text{ Lmol}^{-1}$ ), da die beiden *tert*-Butylgruppen einen elektronenschiebenden Effekt haben. Das *cis*-Isomer hat eine Assoziationskonstante von  $K_{1S} = 1.50 \text{ Lmol}^{-1}$ , damit ist sie um das 27-fache geringer als das *trans*-Isomer und ist damit kaum höher als beim vergleichbaren *cis*-4-Methyl-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)azopyridin ( $K_{1S} = 1.14 \text{ Lmol}^{-1}$ ).<sup>[50]</sup> Damit ist 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**33**) fast genauso effektiv wie Bis(4-isopropylpyridin-3-yl)diazon (Faktor 33).<sup>[51]</sup> Betrachtet man die Bindungsenthalpien von **33** für das *trans*-Isomer, sieht man, dass sich diese in der Größenordnung von **13** und **20** bewegen. Beim *cis*-Isomer gilt dies auch in Hinblick auf die Assoziationskonstante  $K_{1S}$ , bei der Assoziationskonstanten  $K_2$  jedoch sind die Werte deutlich kleiner. Dies bedeutet, dass der sterische Anspruch des *cis*-Isomers so hoch geworden ist, dass es kaum noch zu einer Ausbildung eines 2:1-Komplexes zwischen Ligand und Porphyrin kommt. Unter der Annahme, dass

**Tab. 3.9:** Die für die verschiedenen Temperaturen erhaltenen Assoziationskonstanten des *trans*- und *cis*-Isomers von 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**33**). Zusätzlich die daraus berechnete maximale Schalteffizienz und die optimale Ligandenkonzentration.

<i>trans</i> -Isomer	$K_{1S}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]
298 K	40.44	78.37	3168.39
308 K	33.16	48.84	1619.49
318 K	23.15	33.59	777.58
328 K	16.71	23.60	394.47
<i>cis</i> -Isomer	$K_{1S}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]
298 K	1.50	11.11	16.65
308 K	1.08	2.87	3.09
318 K	0.96	1.12	1.07
328 K	0.75	0.28	0.21
SE <sub>Max</sub> (298 K) = 60.3 %    L <sub>opt</sub> (298 K) = 0.088 molL <sup>-1</sup>			

**Tab. 3.10:** Die aus der temperaturabhängigen Messung der Assoziationskonstanten  $K_{1S}$ ,  $K_2$  und  $\beta$  erhaltenen Bindungsenthalpien und -entropien von 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**33**).

<i>trans</i> -Isomer	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal mol <sup>-1</sup> ]
$K_{1S}$	-5.82 ± 0.58	-12.10 ± 1.85
$K_2$	-7.73 ± 0.24	-17.30 ± 0.75
$\beta$	-13.55 ± 0.34	-29.40 ± 1.09
<i>cis</i> -Isomer	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal mol <sup>-1</sup> ]
$K_{1S}$	-4.29 ± 0.50	-13.65 ± 1.59
$K_2$	-23.23 ± 1.29	-73.18 ± 4.13
$\beta$	-27.49 ± 1.66	-86.74 ± 5.32

nur das *cis*-Isomer vorliegt, bedeutet das, dass der Hauptanteil der paramagnetischen Spezies von quadratisch-pyramidalen Komplex herrührt und diese nur in geringem Maße in die oktaedrischen Komplexe übergehen. Dies wirkt sich auch auf die Bindungsentropien des *cis*-Isomers aus. Diese sind im Falle von **33** stark abgesenkt, da die freie Drehbarkeit der *tert*-Butyl-Gruppen eingeschränkt ist. Zusammenfassend kann man feststellen, dass das Ziel einer sterisch verursachten Verringerung der Bindung der *cis*-Isomere erreicht wurde. Damit ist auch die letztlich geplante Schaltung des quadratisch (bi)pyramidalen, paramagnetischen Komplexes in den quadratischen koordinierten, diamagnetischen Komplex (ohne axiale Liganden) geglückt.

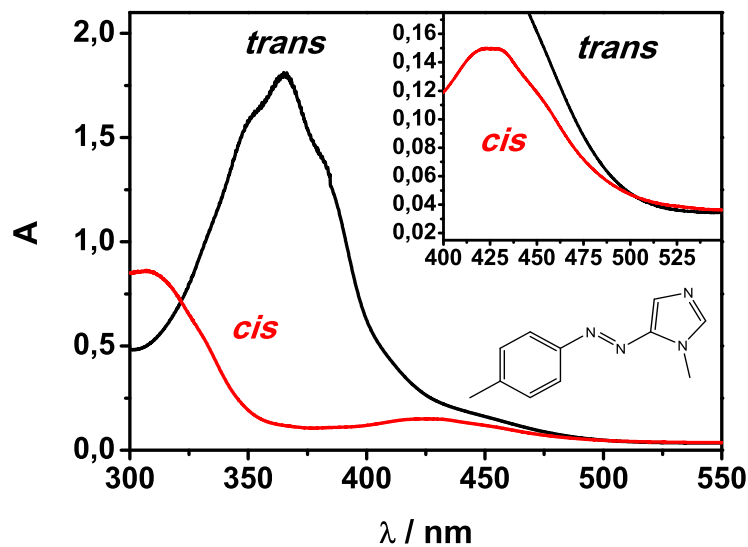
Es zeigt sich also, dass die Substitution in *meta*-Position zu einem höheren Raumbedarf führt als die Substitution in *para*-Position. Dies ist zunächst verwunderlich, bedenkt man, dass im *cis*-Isomer die beiden aromatischen Ringe in einem Winkel von 90° zueinander stehen und die *para*-Position in die Richtung der quadratisch-planaren Koordinationsebene zeigt. Offenbar kann sich jedoch bei der Koordination der Phenylring vom Porphyrin weg drehen, so dass der eingeführte Substituent nicht mehr sterisch wechselwirkt und die Assoziation wieder möglich wird. Bei der *meta*-Substitution würden die Reste bei einer Drehung in die Koordinationssphäre ragen. Gleichzeitig reicht der sterische Anspruch auch ohne Drehung aus, um das *cis*-Isomer erfolgreich an der Koordination zu hindern und die Assoziationskonstante  $K_{1S}$  damit stark zu verringern.

### 3.4 Verbesserung der Rückschaltbarkeit

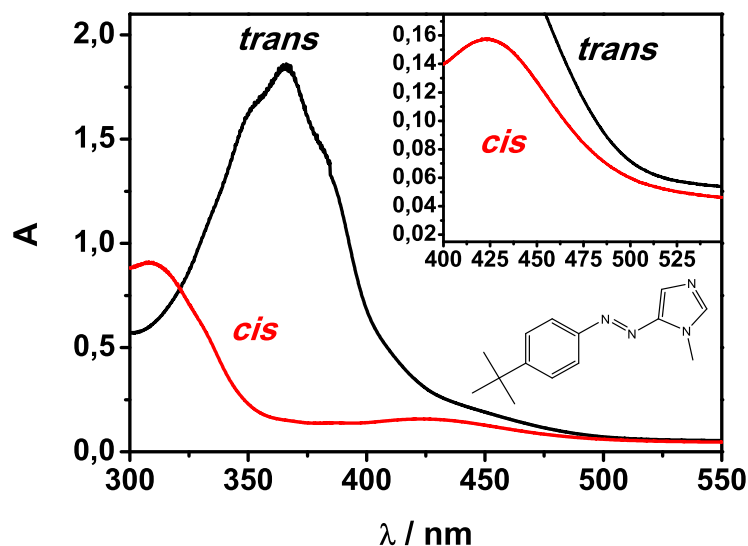
Wie bereits erwähnt, verläuft die Isomerisierung vom *cis*- ins *trans*-Isomer bei Belichtung nicht vollständig. Der Grund hierfür liegt in der geringen Extinktion der  $n\text{-}\pi^*$ -Bande, die normalerweise für die Rückisomerisierung vom *cis*- ins *trans*-Isomer genutzt wird. Darüber hinaus wird diese von der  $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande des *trans*-Isomers überlagert. Um die Isomerisierung zurück ins *trans*-Isomer zu verbessern, wurden zwei Wege verfolgt:

Ein Versuch, die Rückschaltung zu ermöglichen, bestand in der Verwendung von Triplettensensibilisatoren. Aus DFT-Rechnungen war bekannt, dass der Triplett-Zustand des *cis*-Isomers instabil ist. Als Triplettensensibilisatoren wurden Coronen und Benzophenon verwendet, da ihre Triplett-Energien im Bereich der Absorptionsbande des *cis*-Isomers lagen. Zunächst wurde jeweils eine Probe von 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) zusammen mit etwas Coronen bzw. Benzophenon in Toluol- $d_8$  gelöst und mit Licht der Wellenlänge 365 nm ins *cis*-Isomer überführt. Danach wurde jeweils mit drei Wellenlängen je Triplettensensibilisator belichtet und ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Für Coronen wurden die Wellenlängen 430 nm, 440 nm und 525 nm und für Benzophenon 385 nm, 430 nm und 440 nm versucht, es zeigte sich jedoch keine Verbesserung der Rückschaltbarkeit.

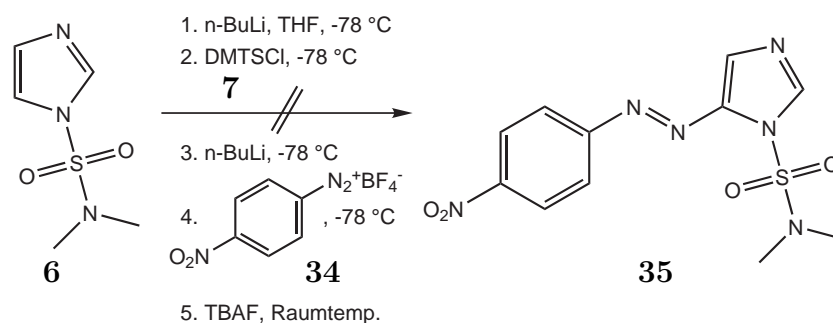
Ein weiterer Versuch bestand darin, die Absorptionsbanden des *cis*- und *trans*-Isomers voneinander zu trennen. Hierzu wurden verschiedene 1-Methyl-5-phenylazoimidazole synthetisiert, die entweder elektronenschiebende oder elektronenziehende Gruppen beinhalten. Für die Substitution wurde dabei die *para*-Position des Phenyringes gewählt, da die Untersuchungen von 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**20**) bereits gezeigt haben, dass an dieser Stelle die größten Effekte erzielt werden können. Daher wurden zunächst 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**20**) und 1-Methyl-5-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**26**) auf ihre Rückschaltbarkeit untersucht. Betrachtet man das UV/Vis-Spektrum von **20**, so sieht man im Vergleich zu 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) nahezu keine Veränderung. Die Absorptionsmaxima haben sich für das *trans*-Isomer von 362 nm auf 366 nm und für das *cis*-Isomer von 421 nm auf 423 nm verschoben. Um die Rückschaltung zu quantifizieren, wurde eine Probe von **20** in Toluol- $d_8$  gelöst und per  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Für die Bestimmung der Isomerenanteile wurden die Integrale der *N*-Methyl-Protonen integriert und miteinander verglichen. Mit 365 nm konnte zu 98% ins *cis*-Isomer überführt werden. Anschließend wurde versucht, durch Belichtung mit den Wellenlängen 440 nm, 455 nm, 470 nm, 495 nm und 525 nm zurück ins *trans*-Isomer zu gelangen. Dabei stellte sich 525 nm mit einer Rückisomerisierung von 51% als die effektivste Wellenlänge heraus. Für 1-Methyl-



**Abb. 3.18:** Das UV/Vis-Spektrum von 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**20**) in der *trans*- (schwarz) und der *cis*-Konformation (rot). Der vergrößerte Bereich von 400 bis 550 nm zeigt das Absorptionsmaximum des *cis*-Isomers.



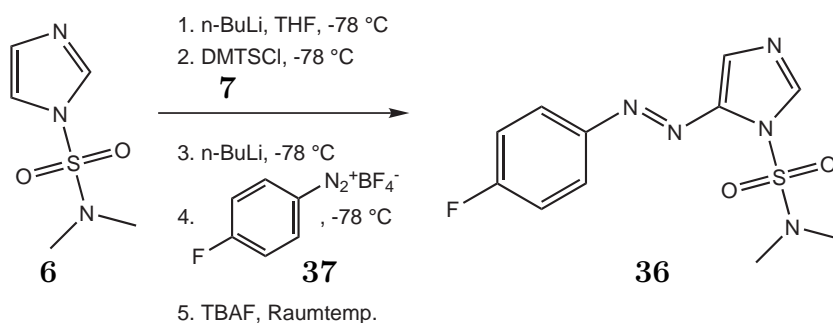
**Abb. 3.19:** Das UV/Vis-Spektrum von 1-Methyl-5-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**26**) in der *trans*- (schwarz) und der *cis*-Konformation (rot). Der vergrößerte Bereich von 400 bis 550 nm zeigt das Absorptionsmaximum des *cis*-Isomers.



**Abb. 3.20:** Die Umsetzung mit  $n\text{-BuLi}$  und Dimethylthexylsilylchlorid (**7**) schützte die 2-Position. Jedoch konnte durch weitere Umsetzung mit  $n\text{-BuLi}$  und dem Diazoniumsalz **16** das Produkt 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-nitrophenylazo)-imidazol (**35**) nicht erhalten werden.

5-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**26**) sieht es ähnlich aus. Im UV/Vis-Spektrum verschieben sich die Wellenlängen auf 365 nm für das *trans*-Isomer und 423 nm für das *cis*-Isomer. Die effektivste Wellenlänge zur Rückisomerisierung wurde wieder über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Diese liegt für **26** bei 525 nm mit 54% erhaltenem *trans*-Isomer, ausgehend von 96% *cis*-Isomer.

Um die Absorptionsbanden voneinander zu trennen, wurde zunächst versucht, elektronenziehende Gruppen einzuführen. Dazu wurde 4-Nitroanilin in Tetrafluorbor-säure mit Natriumnitrit diazotiert.<sup>[65]</sup> Man erhielt in 94%iger Ausbeute 4-Nitrodiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**34**), welches dann in einer Azokupplung mit 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) eingesetzt wurde. Es konnte jedoch nicht das gewünschte Produkt 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-nitrophenylazo)imidazol (**35**) isoliert werden. Bei der Zugabe des Diazoniumsalzes **34** konnte eine stärkere Wärmeentwicklung beobachtet werden als bei den bisherigen Azokupplungen. Die Nitro-Gruppe macht das Diazoniumsalz aufgrund ihres -M-Effektes elektrophiler und damit reaktiver und instabiler. Vermutlich ist die Reaktion mit dem lithiierten Imidazol selbst mit einer Kühlung bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  so exotherm, dass es zu einer Zersetzung des Diazoniumsalzes kommt. Daher wurde als nächstes mit Fluor eine weniger stark elektronenziehende Gruppe gewählt, die keinen -M-Effekt hat. Es wurde 4-Fluoranilin in einer Ausbeute von 77% mit Natriumnitrit in Tetrafluorborsäure diazotiert<sup>[65]</sup> und anschließend mit 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) in einer Azokupplung umgesetzt. So konnte 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-fluorphenylazo)imidazol (**36**) mit einer Ausbeute von 59% dargestellt werden. Dieses wurde in 2 N ethanolischer Salzsäure weiter zu 4(5)-(4'-Fluorphenylazo)imidazol (**38**) umgesetzt und ohne weitere Aufarbeitung direkt weiter eingesetzt. Die Umsetzung mit Tritylchlorid und Triethylamin ergab 1-Trityl-4-(4'-fluorphenylazo)imidazol (**39**) in einer Ausbeute von 78% über

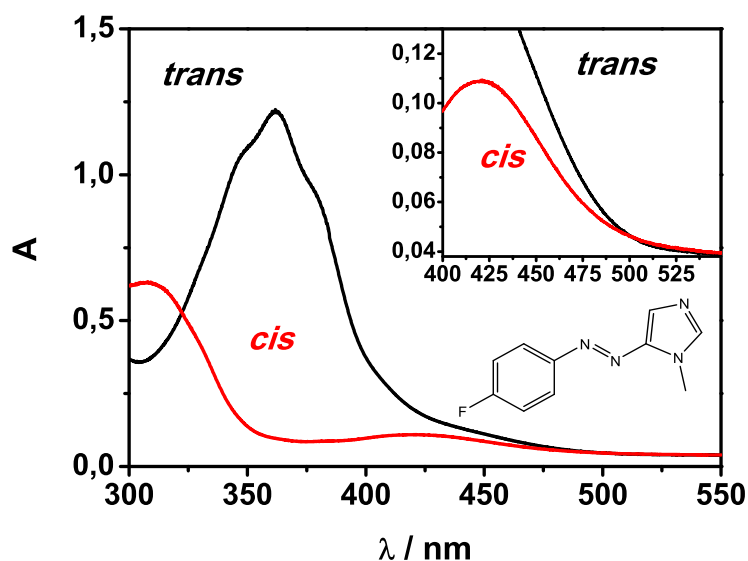


**Abb. 3.21:** Die Umsetzung mit *n*-BuLi und Dimethylhexylsilylchlorid (**7**) schützte die 2-Position. Durch weitere Umsetzung mit *n*-BuLi und dem Diazoniumsalz **37** konnte das Produkt 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-fluorphenylazo)imidazol (**36**) synthetisiert werden.

zwei Stufen. Die Reaktion mit Methyltriflat führte mit einer Ausbeute von 79% zu 1-Methyl-5-(4'-fluorphenylazo)imidazol (**40**), was zu einer Gesamtausbeute von 28% über neun Stufen führt.

Betrachtet man das UV/Vis-Spektrum von **40** in Abb. 3.22 und vergleicht es mit dem von 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**), so erkennt man wiederum nahezu keinen Unterschied. Überraschenderweise verschieben sich die Absorptionsmaxima der beiden Isomere überhaupt nicht. Sie liegen sowohl für das 1-Methyl-5-(4'-fluorphenylazo)imidazol (**40**) als auch für 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) bei 362 nm für das *trans*-Isomer und bei 421 nm für das *cis*-Isomer. Eigentlich würde man von dem elektronenziehenden Fluorsubstituenten eine Blauverschiebung der Absorptionsmaxima erwarten. Offensichtlich wird jedoch der elektronenziehende Effekt des Fluorsubstituenten durch seinen leichten +M-Effekt ausgeglichen. Auch die Untersuchung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ergab keine Verbesserung der Rückisomerisierung. Die effektivste Wellenlänge war 525 nm mit einem erhaltenen Anteil von 54% an *trans*-Isomer, ausgehend von 98% *cis*-Isomer. Als weitere elektronenziehende Gruppen kommen Carbonylgruppen wie zum Beispiel Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren oder Ester in Frage. Jedoch reagieren diese gut mit lithium-organischen Verbindungen, daher wurde auf eine Azokupplung mit Carbonyl-funktionalisierten Diazoniumsalzen verzichtet.

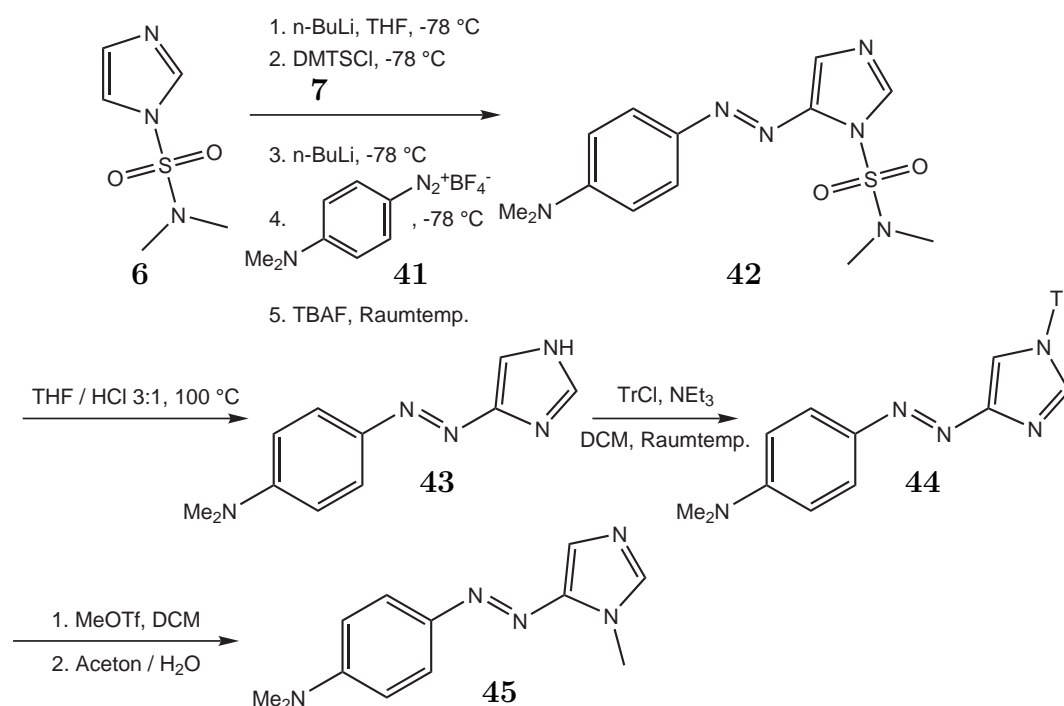
Für die Einführung elektronenschiebender Gruppen wurde als erstes die Dimethylamino-Gruppe gewählt. Dafür wurde *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin in Tetrafluorborosäure mit Natriumnitrit diazotiert und 4-*N,N*-Dimethylaminodiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**41**) konnte in 51%iger Ausbeute dargestellt werden.<sup>[65]</sup> In einer anschließenden Azokupplung wurde **41** mit lithiiertem 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) umgesetzt und man erhielt 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-*N,N*-dimethyl-



**Abb. 3.22:** Das UV/Vis-Spektrum von 1-Methyl-5-(4'-fluorphenylazo)imidazol (**40**) in der *trans*- (schwarz) und der *cis*-Konformation (rot). Der vergrößerte Bereich von 400 bis 550 nm zeigt das Absorptionsmaximum des *cis*-Isomers.

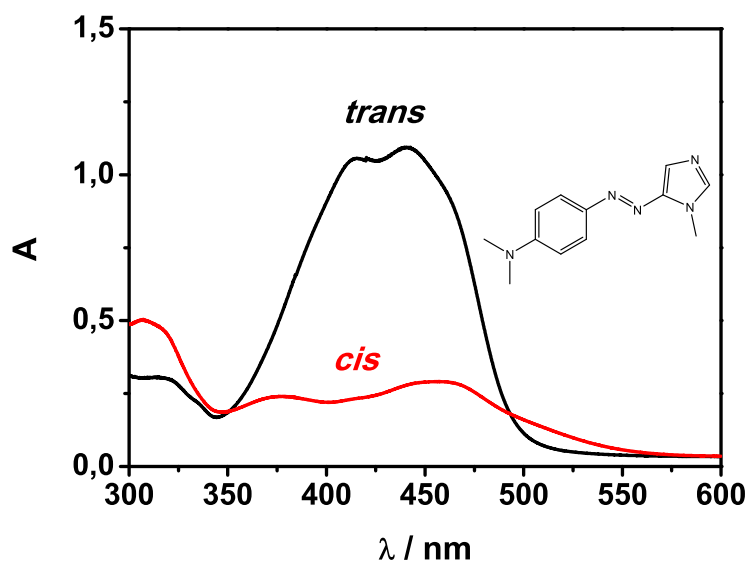
aminophenylazo)imidazol (**42**) in einer Ausbeute von 47%. Die weitere Entschüttung gelang in 2 N ethanolischer Salzsäure nicht. Ein Grund hierfür könnte die leicht basische Dimethylamino-Gruppe sein, die die Aktivität der Salzsäure verringert. Die Entschüttung gelang in einer 3:1 Mischung aus THF und konz. Salzsäure, jedoch war die Stufe danach noch verunreinigt und musste chromatographisch gereinigt werden. Die Ausbeute an 4-(4'-*N,N*-Dimethylaminophenylazo)imidazol (**43**) betrug hiernach 49%. Die Umsetzung mit Tritylchlorid und Triethylamin ergab 1-Trityl-4-(4'-*N,N*-dimethylaminophenylazo)imidazol (**44**) in einer Ausbeute von 66 %. Die anschließende Methylierung mit Methyltriflat ergab 1-Methyl-5-(4'-*N,N*-dimethylaminophenylazo)imidazol (**45**) mit einer Ausbeute von 54%, womit die Gesamtausbeute bei nur 4% über neun Stufen liegt. Der Grund für die geringen Ausbeuten der dimethylamino-funktionalisierten Phenylazoimidazole liegt in ihrer schwierigen Aufreinigung. Man verliert bei jeder chromatographischen Aufreinigung einen gewissen Prozentsatz des Produktes, da aufgrund der Dimethylamino-Gruppe die Produkte stark mit dem verwendeten Kieselgel wechselwirken und es so zu einer starken Verbreiterung der Banden kommt. Man erkennt aber bereits an der Farbe der erhaltenen Produkte, dass diese deutlich rotverschoben sind. Betrachtet man das UV/Vis-Spektrum von **45**, so bestätigt sich dies. Das Absorptionsmaximum des *trans*-Isomers liegt nun bei 440 nm und es gibt ein zweites, etwas kleineres und flacheres Absorptionsmaximum bei 415 nm (Abb. 3.24), somit erbrachte die Dimethylamino-Gruppe eine Rotver-





**Abb. 3.23:** Die Umsetzung mit *n*-BuLi und Dimethylhexylsilylchlorid (7) schützte die 2-Position. Durch weitere Umsetzung mit *n*-BuLi und dem Diazoniumsalz 41 konnte das Produkt 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-*N,N*-dimethylaminophenylazo)imidazol (35) synthetisiert werden. Die weitere Entschützung gelang mit Salzsäure in THF zu 4-(4'-*N,N*-Dimethylaminophenylazo)imidazol (43). Die Umsetzung mit Tritylchlorid führte zu 44, welches mit Methyltriflat weiter zu 1-Methyl-5-(4'-*N,N*-dimethylaminophenylazo)imidazol (45) umgesetzt wurde.

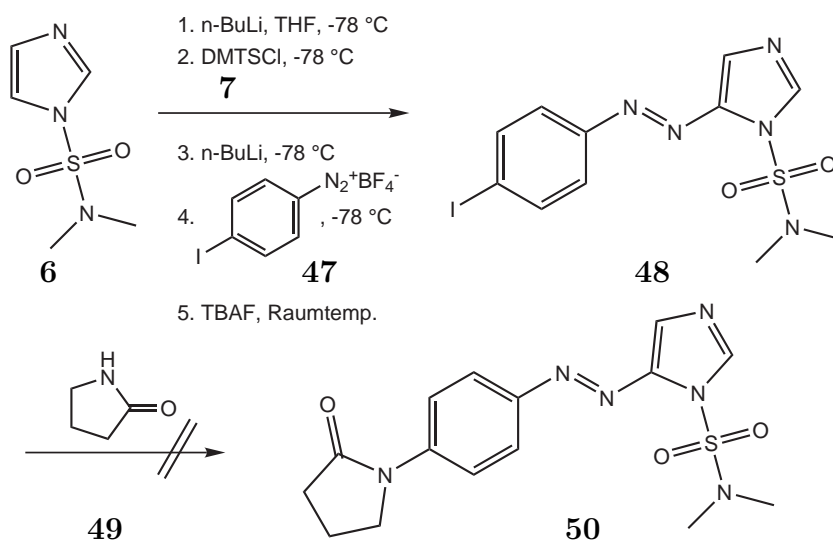
schiebung von fast 80 nm. Betrachtet man das mit 440 nm belichtete Spektrum in Abb. 3.24 (rot) im Vergleich zum unbelichteten Spektrum (schwarz), so erkennt man eine deutliche Trennung der Absorptionsbanden oberhalb von 500 nm. Das Absorptionsmaximum des *cis*-Isomers liegt bei 457 nm, jedoch bildet sich nicht wie bei den vorherigen Phenylazoimidazolen ein einziges Absorptionsmaximum aus. Der Grund hierfür wurde nach der Quantifizierung der Isomerenanteile durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ersichtlich. Nach Belichtung mit mehreren Wellenlängen ergab Licht der Wellenlänge 440 nm mit nur 59% den höchsten Anteil an *cis*-Isomer. Dafür lässt sich aber mit 525 nm das *trans*-Isomer zu 95% zurückgewinnen. Bei 1-Methyl-5-(4'-dimethylaminophenylazo)imidazol (46) liegt also der umgekehrte Fall vor: durch bathochrome Verschiebung der n-π\*-Bande im *cis*-Isomer ist es gelungen, nahezu vollständig ins *trans*-Isomer zurückschalten zu können, jedoch überlagern sich die anderen Absorptionsmaxima der beiden Isomere derartig, dass es bei der Belichtung



**Abb. 3.24:** Das UV/Vis-Spektrum von 1-Methyl-5-(4'-*N,N*-dimethylaminophenylazo)-imidazol (**45**) in der *trans*- (schwarz) und der *cis*-Konformation (rot).

nicht wie zuvor zu einer vollständigen Schaltung zum *cis*-Isomer kommt. Damit ist das Azoimidazol **45** für die Anwendung zur Spinschaltung ungeeignet, da hierfür ein hoher Anteil des *cis*-Isomers erforderlich ist. Allerdings gehört es zu den wenigen Azoverbindungen, die sich durch Wellenlängen im sichtbaren Bereich schalten lassen.

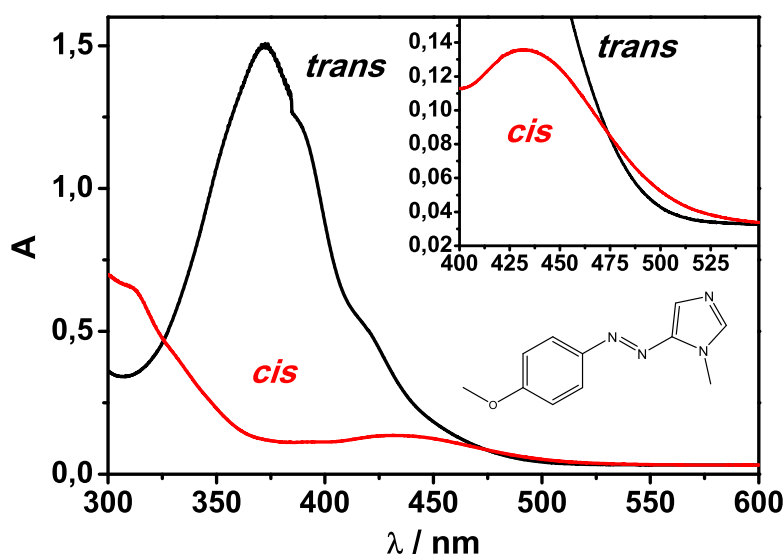
Da sich die Dimethylamino-Gruppe nicht als geeignet herausgestellt hat, die  $\pi$ - $\pi^*$ - und  $n$ - $\pi^*$ -Banden in beiden Isomeren ausreichend zu differenzieren, wurde als nächstes eine weniger stark elektronenschiebende eingeführt. Eine Amid-Gruppe sollte aufgrund der elektronenziehenden Carbonyl-Funktion weniger elektronenreich sein, jedoch muss sie nach der Azokupplung eingeführt werden, um eine Reaktion mit der lithium-organischen Verbindung zu verhindern. Die Entscheidung fiel zunächst auf die Synthese des Phenylazoimidazols mit einem Iodsubstituenten und diesen in einer anschließenden BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung gegen ein Amid auszutauschen. Durch Diazotierung von 4-Iodanilin mit Natriumnitrit in Tetrafluorborsäure konnte 4-Ioddiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**47**) in einer Ausbeute von 92% dargestellt werden. Die anschließende Azokupplung zu 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-iodphenylazo)imidazol (**48**) verlief mit 27%iger Ausbeute. Leider führte die BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung nicht zum gewünschten Produkt. Es wurde jeweils Kupfer(I)iodid als Katalysator verwendet, die übrigen Reaktionspartner wurden variiert. Als Basen wurden Kaliumphosphat und Cäsiumcarbonat, als Liganden 1,10-Phenanthrolin und 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan und als Lösungsmittel Dime-



**Abb. 3.25:** Die Umsetzung mit  $n\text{-BuLi}$  und Dimethylhexylsilylchlorid (**7**) schützte die 2-Position. Durch weitere Umsetzung mit  $n\text{-BuLi}$  und dem Diazoniumsalz **47** konnte das Produkt 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-iodphenylazo)-imidazol (**48**) synthetisiert werden. Die anschließende BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung führte jedoch nicht zum gewünschten Produkt **50**.

thylformamid und Toluol verwendet, jedoch führte keine der durchgeführten Synthesen zum gewünschten Produkt 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'- $N$ -pyrrolidonylphenylazo)imidazol (**50**).

Als nächstes wurde als elektronenschiebender Substituent die Methoxy-Gruppe gewählt. Um diese einzuführen, wurde 4-Anisidin mit Natriumnitrit in Tetrafluorbor-säure diazotiert und 4-Methoxydiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**51**) in einer Ausbeute von 74% erhalten.<sup>[65]</sup> Dieses wurde anschließend in einer Azokupplung mit 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) umgesetzt und man erhielt 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**52**) mit 67% Ausbeute. Die gute Ausbeute bei der Azokupplung lässt sich durch die Reaktivität des Diazoniumsalzes **51** erklären. Während es bei dem Diazoniumsalz **34** zu keiner Umsetzung kam, da das Diazoniumsalz aufgrund der Nitro-Gruppe zu reaktiv war, setzt die Methoxy-Gruppe die Reaktivität herab und die Azokupplung verläuft ohne die gleichzeitige Zersetzung des Diazoniumsalzes. Desweiteren führt die Methoxy-Gruppe nicht zu einer Verbreiterung der Banden bei der säulenchromatischen Aufreinigung, wie es bei der Dimethylamino-Gruppe der Fall war. Das Phenylazoimidazol **52** wurde in 2  $N$  ethanolischer Salzsäure zum 4(5)-(4'-Methoxyphenylazo)imidazol (**53**) umgesetzt und dieses wurde direkt weiter eingesetzt, um 1-Trityl-4-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**54**) in einer Ausbeute von 91% über zwei Stufen zu erhalten. Die anschließende Methylierung mit Methyltriflat zu 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**55**)



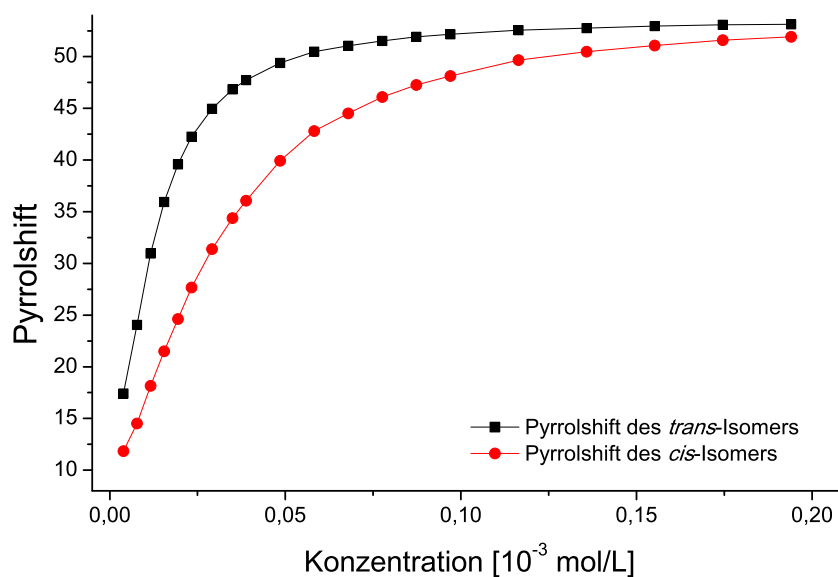
**Abb. 3.26:** Das UV/Vis-Spektrum von 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**55**) in der *trans*- (schwarz) und der *cis*-Konformation (rot). Der vergrößerte Bereich von 400 bis 550 nm zeigt das Absorptionsmaximum des *cis*-Isomers.

verlief mit 92%, was zu einer Gesamtausbeute von 42% über neun Stufen führt. Betrachtet man das UV/Vis-Spektrum von **55**, so erkennt man, dass es wieder den UV/Vis-Spektren der vorherigen Phenylazoimidazole ähnelt. Es ist durch die Methoxy-Gruppe nur zu einer sehr geringen Rotverschiebung der *trans*-Bande gekommen, die ihr Maximum nun bei 372 nm hat. Für das *cis*-Isomer liegt das Absorptionsmaximum nun bei 431 nm, es ist also ebenfalls nur leicht rotverschoben. Trotz der nur geringen Änderungen in den Absorptionsmaxima erkennt man in Abb. 3.26, dass es zu einer Trennung der Absorptionsbanden ab 480 nm kommt. Diese fällt zwar nur gering aus, jedoch reicht sie bereits aus, um eine ausreichende Rückschaltung zu ermöglichen. Bei der Untersuchung mit  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie hat sich gezeigt, dass sich 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**55**) mit 365 nm zu 97% ins *cis*-Isomer überführen lässt und man durch Belichtung mit 525 nm das *trans*-Isomer zu 85% zurückerhalten kann. Damit ist **55** das erste Phenylazoimidazol, das sich in zufriedenstellenden Ausbeuten durch Belichtung in seine beiden Isomere überführen lässt.

Darüber hinaus hat die Methoxy-Gruppe noch weitere Auswirkungen auf das Phenylazoimidazol **55**. Bei der Bestimmung der Halbwertszeit wurde ein Wert von 37 h ermittelt. Die Methoxy-Gruppe wirkt sich dabei ähnlich wie die Methyl-Gruppe bei 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**20**) aus. Man erhält durch die Einführung elektronenschiebender Gruppen ein push-pull-System, welche bekannt für ihre

sehr kurzen Halbwertszeiten sind. Um zu überprüfen, wie sich die Methoxy-Gruppe auf die Assoziation des Liganden an das Nickel-Porphyrin auswirkt, wurden von 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**55**) ebenfalls die Assoziationskonstanten bestimmt. Zwar hat die Methoxy-Gruppe keinen großen sterischen Anspruch in Bezug auf das *cis*-Isomer, jedoch lässt sich nun erstmals auch das Schaltverhalten in Anwesenheit des Nickel-Porphyrins genauer untersuchen. Für die Bestimmung der Assoziationskonstanten von **55** wurde wie bei den vorherigen Phenylazoimidazolen vorgegangen und dafür eine 0.258 M Lösung in Toluol- $d_8$  verwendet. Nach Belichtung mit 365 nm konnten *cis*-Anteile von maximal 95% erhalten werden. Hier erkennt man bereits den ersten Einfluss des Nickel-Porphyrins auf **55**. In Anwesenheit von NiTPPF<sub>20</sub> erhält man einen geringeren *cis*-Anteil für **55**. Ein Grund hierfür könnte eine verringerte Quantenausbeute durch das Porphyrin sein, jedoch absorbiert dies erst ab 380 nm und hat bei der eingestrahnten Wellenlänge von 365 nm nahezu keine Absorption. Ein weiterer Grund könnte darin liegen, dass Metall-Porphyrine die thermische Rückisomerisierung zu einem geringen Teil katalysieren. Die Assoziation des *cis*-Isomers ist durch seine Konformation zwar erschwert, aber immer noch möglich. Dabei kommt es zu einem Abzug von Elektronendichte aus dem Ligand, welcher wieder zu einer denkbaren mesomeren Grenzstruktur führt, die eine Einfachbindung zwischen den beiden Stickstoffen der Azogruppe besitzt. Dieser Effekt scheint nicht besonders groß zu sein, da er bei den bisherigen Liganden, die eine Halbwertszeit von über 100 h besitzen, kaum wahrnehmbar war. Allerdings macht sich bei der nochmals verringerten Halbwertszeit von 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**55**) (37 h) dieser Effekt in der Zeit zwischen Belichtung und Beginn der Messung bemerkbar.

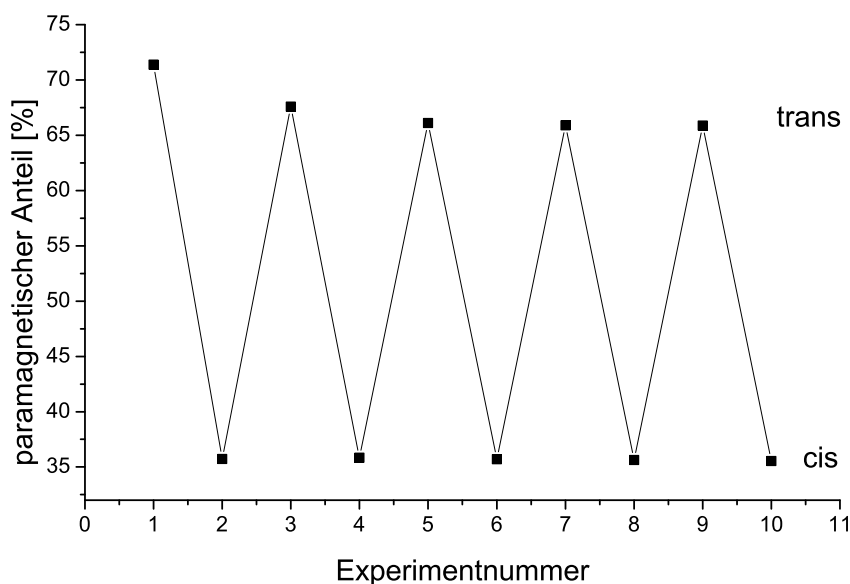
Betrachtet man den Titrationsverlauf in Abb. 3.27, so erkennt man, dass er dem des Stammsystems 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) ähnelt. Die Titrationskurve für das *cis*-Isomer liegt für **55** sogar näher an der des *trans*-Isomers als bei den vorherigen Phenylazoimidazolen. Daraus folgt, dass die Methoxy-Gruppe offenbar die Assoziationskonstante des *cis*-Isomers erhöht und dabei keinen sterischen Einfluss besitzt. Betrachtet man die Assoziationskonstanten, so bestätigt sich diese Annahme. Für das *trans*-Isomer liegt die Assoziationskonstante bei  $K_{1S} = 54.43 \text{ Lmol}^{-1}$ , was nochmals einer deutlichen Erhöhung verglichen zu 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**20**) ( $46.90 \text{ Lmol}^{-1}$ ) entspricht. Auch für das *cis*-Isomer kommt es zu einer Erhöhung von  $K_{1S}$  auf  $14.84 \text{ Lmol}^{-1}$  ( $10.66 \text{ Lmol}^{-1}$  für **20**), doch vor allem  $K_2$  ist stark angestiegen ( $50.48 \text{ Lmol}^{-1}$ ). Die maximale Schalteffizienz liegt bei diesem System bei 26.4 % bei einer optimalen Ligandkonzentration von  $L_{\text{opt}} = 0.022 \text{ molL}^{-1}$ . Die Probe der Titrationsreihe mit dieser Konzentration wurde abwechselnd mit Licht der Wellenlängen 365 nm und 525 nm belichtet und jeweils ein  $^1\text{H-NMR}$ -



**Abb. 3.27:** Der Titrationsverlauf von 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**55**) mit NiTPPF<sub>20</sub> in der *trans*-Konformation (schwarz) und im photostationären Gleichgewicht der *cis*-Konformation (rot).

**Tab. 3.11:** Die für die verschiedenen Temperaturen erhaltenen Assoziationskonstanten des *trans*- und *cis*-Isomers von 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**55**). Zusätzlich die daraus berechnete maximale Schalteffizienz und die optimale Ligandenkonzentration.

<i>trans</i> -Isomer	$K_{1S}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]
298 K	54.43	78.07	4249.01
308 K	40.85	52.94	2162.69
318 K	29.26	33.13	969.28
328 K	20.90	22.76	475.57
<i>cis</i> -Isomer	$K_{1S}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]
298 K	14.84	50.48	748.91
308 K	12.07	29.97	361.62
318 K	9.63	22.11	212.93
328 K	8.06	11.53	91.93
$SE_{Max}$ (298 K) = 26.4 % $L_{opt}$ (298 K) = 0.022 molL <sup>-1</sup>			



**Abb. 3.28:** Gezeigt ist der paramagnetische Anteil nach Belichtung einer Probe von 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**55**) mit NiTPPF<sub>20</sub> (Verhältnis 10:1) mit 365 nm (*cis*) und 525 nm (*trans*).

Spektrum aufgenommen. Aus den erhaltenen Werten für die Pyrrolprotonen konnte der jeweilige Anteil an paramagnetischem Nickel(II) bestimmt werden (Abb.3.28). Der erste Wert der Reihe liegt höher, da in diesem Fall noch 100% des *trans*-Isomers vorlagen. Die erhaltenen *cis*-Anteile liegen bei durchschnittlich 95%, die erhaltenen *trans*-Anteile nach Belichtung bei 78%. Diese Werte fallen geringer aus als bei den Vorversuchen mit reinem 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**55**), da in diesem Fall die Q-Banden des Porphyrins absorbieren. Der Extinktionskoeffizient der Q-Bande bei 526 nm liegt für NiTPPF<sub>20</sub> bei ca. 19000 Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> und verringert somit die Quantenausbeute des *cis*-Isomers. Wahrscheinlicher ist allerdings, dass es bei einer Belichtung mit 525 nm zu einer Anregung des Porphyrins kommt. Vermutlich wird die Anregungsenergie des Porphyrins auf das Azoimidazol übertragen und es kommt dann zu einer Isomerisierung der *trans*-Form in das *cis*-Isomer, wodurch das photostationäre Gleichgewicht wieder auf die Seite des *cis*-Isomers verschoben wird. Ein ähnliches Verhalten konnte für Azopyridine gemacht werden, die kovalent ans Porphyrin gebunden sind.<sup>[67]</sup> Die resultierenden paramagnetischen Anteile liegen für das *cis*-Isomer bei 36% und für das *trans*-Isomer bei 66%, womit die maximale Schalteffizienz SE<sub>Max</sub> = 30 ist. Verglichen mit den bereits optimierten Azopyridinen und Phenylazopyridinen fällt dieser Wert deutlich kleiner aus (SE<sub>Max</sub> = 48 für Bis(4-isopropylpyridin-3-yl)diazon<sup>[50]</sup> und SE<sub>Max</sub> = 41 für 4-Methyl-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)azopyridin<sup>[51]</sup>), jedoch besitzt **55** auch keine sterisch anspruchsvollen

**Tab. 3.12:** Die aus der temperaturabhängigen Messung der Assoziationskonstanten  $K_{1S}$ ,  $K_2$  und  $\beta$  erhaltenen Bindungsenthalpien und -entropien von 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**55**).

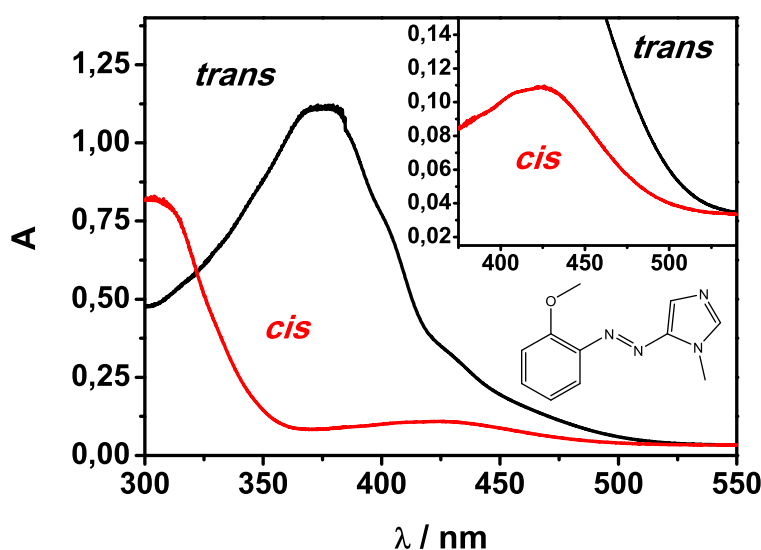
<i>trans</i> -Isomer	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal mol <sup>-1</sup> ]
$K_{1S}$	$-6.21 \pm 0.29$	$-12.87 \pm 0.91$
$K_2$	$-8.08 \pm 0.27$	$-18.43 \pm 0.87$
$\beta$	$-14.30 \pm 0.50$	$-31.30 \pm 1.61$
<i>cis</i> -Isomer	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal mol <sup>-1</sup> ]
$K_{1S}$	$-3.99 \pm 0.09$	$-8.04 \pm 0.30$
$K_2$	$-9.17 \pm 0.97$	$-22.94 \pm 3.10$
$\beta$	$-13.22 \pm 0.92$	$-31.18 \pm 2.96$

Gruppen, die das *cis*-Isomer an der Assoziation hindern.

Aus den erhaltenen Assoziationskonstanten kann man bereits auf die Bindungsenthalpien schließen. Diese liegen für das *trans*-Isomer erwartungsgemäß höher als für die bisher gemessenen Phenylazoimidazole. Für das *cis*-Isomer sieht man ebenfalls, dass die Bindungsenthalpie und -entropie für  $K_{1S}$  in der Größenordnung der bisher erhaltenen liegt und dass man für  $K_2$  erhöhte Werte erhält.

Um zu überprüfen, ob eine Variation der Methoxy-Gruppe immer noch den erwünschten Effekt der Rückschaltbarkeit gewährleistet, wurden noch zwei weitere Liganden synthetisiert. Zum einen wurde die Position des Substituenten variiert, dazu wurde 2-Anisidin in Tetrafluorborsäure und Natriumnitrit in 58%iger Ausbeute zu 2-Methoxydiazoniumbenzoltetrafluorborat (**56**) umgesetzt.<sup>[65]</sup> Sollte die Methoxy-Gruppe nur aufgrund ihrer mesomeren Eigenschaften die Rückschaltbarkeit ermöglichen, so sollte sie den gleichen Effekt in der *ortho*-Position besitzen. Der Vorteil einer funktionellen Gruppe in der *ortho*-Position wären zum einen ein erhöhter sterischer Anspruch im *cis*-Isomer und zum anderen die Möglichkeit, eine weitere sterisch anspruchsvolle Gruppe in der *para*-Position einzuführen. Die Azokupplung mit 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) ergab 1-Dimethylsulfamoyl-5-(2'-methoxyphenylazo)imidazol (**57**) in einer Ausbeute von 35%. Nach Entschützung in 2 N ethanolischer Salzsäure und Umsetzung mit Tritylchlorid und Triethylamin konnte 1-Trityl-4-(2'-methoxyphenylazo)imidazol (**58**) in 81%iger Ausbeute über zwei Stufen erhalten werden. Die Methylierung mit Methyltriflat führte zu 1-Methyl-5-(2'-methoxyphenylazo)imidazol (**59**) in einer Ausbeute von 78%, was zu einer Gesamtausbeute von 13% über neun Stufen führt. Bei der Untersuchung im <sup>1</sup>H-NMR ergab sich überraschenderweise, dass sich 1-Methyl-5-(2'-methoxyphenylazo)imidazol (**59**) nahezu gar nicht mehr ins *trans*-Isomer zurückschalten ließ. Die effektivste Wellenlänge für

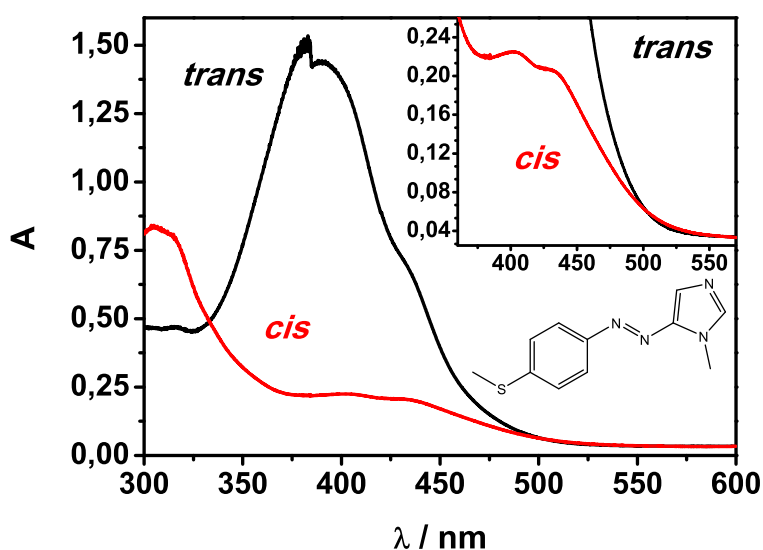




**Abb. 3.29:** Das UV/Vis-Spektrum von 1-Methyl-5-(2'-methoxyphenylazo)imidazol (**59**) in der *trans*- (schwarz) und der *cis*-Konformation (rot). Der vergrößerte Bereich von 375 bis 540 nm zeigt das Absorptionsmaximum des *cis*-Isomers.

die Rückisomerisierung war 455 nm mit einem *trans*-Anteil von nur 27%. Vergleicht man die beiden UV/Vis-Spektren von **59** und **55**, so erkennt man, dass sich die Absorptionsspektren des *cis*-Isomers ähneln, jedoch die des *trans*-Isomers sich unterscheiden. Die Absorptionsmaxima liegen für **59** bei 379 nm (*trans*) und 426 nm (*cis*), während sie für **55** bei 372 nm (*trans*) und 431 nm (*cis*) lagen. Die Absorptionskurve fällt bei *trans*-**59** flacher und breiter aus, vor allem ab 425 nm ist die Absorption höher und überdeckt damit deutlich das Maximum des *cis*-Isomers. Dies führt dazu, dass die Absorptionsspektren der beiden Isomere sogar schlechter getrennt sind als beim Stammsystem 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) und das wiederum erklärt die schlechte Rückschaltbarkeit. Daraus lässt sich schließen, dass die Methoxy-Gruppe offensichtlich nicht nur aufgrund ihrer mesomeren Eigenschaften die Rückschaltbarkeit bewirkt.

Eine weitere Variation bestand darin, die Methoxy-Gruppe gegen eine Thiomethyl-Gruppe auszutauschen. Diese ist nochmals etwas elektronenreicher und könnte die Absorptionsbanden noch ein wenig effektiver trennen, so dass es zu einem noch höheren *trans*-Anteil nach der Belichtung kommen kann. Zunächst wurde daher 4-Methylthioanilin in Tetrafluorborsäure mit Natriumnitrit zu 4-Methylthiodiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**60**) in 94%iger Ausbeute diazotiert.<sup>[65]</sup> Die anschließende Azokupplung mit 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) verlief mit 46%. Es wurde weiter mit 2 N ethanolischer Salzsäure entschützt und die Umsetzung mit Tritylchlorid



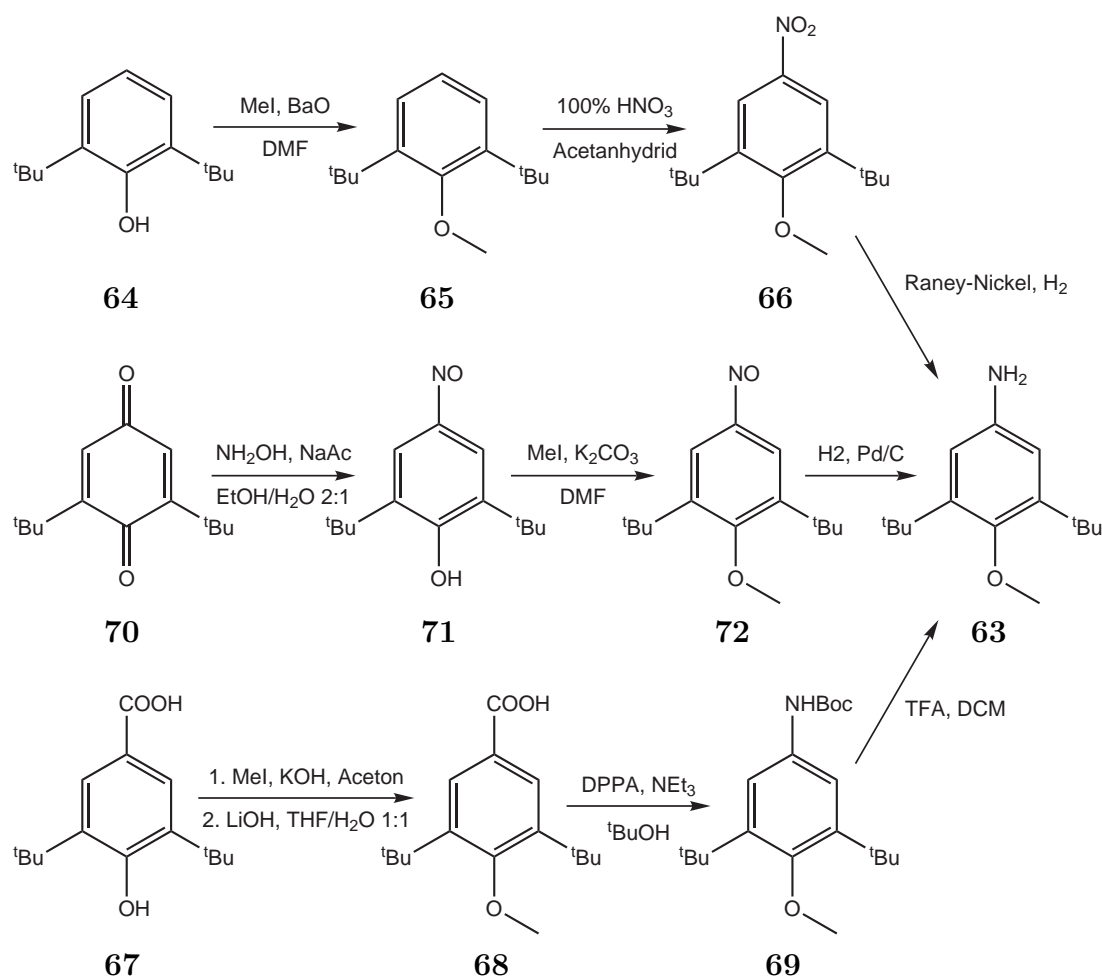
**Abb. 3.30:** Das UV/Vis-Spektrum der *trans*- (schwarz) und der *cis*-Konformation (rot) von 1-Methyl-5-(4'-methylthiophenylazo)imidazol (**62**). Der vergrößerte Bereich von 360 bis 570 nm zeigt das Absorptionsmaximum des *cis*-Isomers.

und Triethylamin ergab 1-Trityl-4-(4'-thiomethylphenylazo)imidazol (**61**) in einer Ausbeute von 90% über zwei Stufen. Die Synthese von 1-Methyl-5-(4'-methylthiophenylazo)imidazol (**62**) gelang mit Methyltriflat zu 25%, was einer Gesamtausbeute von 10% entspricht. Die niedrige Ausbeute bei der Methylierung ist vermutlich auf die Thiomethyl-Gruppe zurückzuführen. Da Schwefel recht nucleophil ist, kommt es vermutlich bei der Umsetzung mit Methyltriflat zur Bildung von Sulfonylsalzen, was die Menge an effektivem Methylierungsmittel herabsenkt. Bei der Untersuchung durch  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie stellte sich heraus, dass die Methylthio-Gruppe zwar die Rückschaltbarkeit im Vergleich zum Stammsystem 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) verbessert, jedoch weniger effektiv zurückschaltet als das Phenylazoimidazol **55** mit der Methoxy-Gruppe. Die effektivste Wellenlänge zur Rückisomerisierung war 525 nm mit einem *trans*-Anteil von 67%. Im in Abb. 3.30 abgebildeten UV/Vis-Spektrum sieht man, dass der Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff zu einer weiteren Rotverschiebung des *trans*-Isomers geführt hat. Das Absorptionsmaximum liegt für **62** bei 388 nm. Für das *cis*-Isomer erhält man jedoch, durch die Einführung des Schwefels, eine starke Blauverschiebung und das Absorptionsmaximum liegt hier bei 402 nm. Aufgrund der erhöhten Absorption des *cis*-Isomers kann trotzdem mit 525 nm, was immerhin mehr als 120 nm vom Maximum entfernt liegt, zurückgeschaltet werden. Die erhöhte Absorption sorgt dafür, dass es ungeachtet der starken Blauverschiebung bei über 500 nm zu einer leich-

ten Trennung der Absorptionsbanden kommt. Insgesamt stellte sich damit heraus, dass eine Methoxy-Gruppe in *para*-Position des Phenylringes die effektivste Methode ist, das *trans*-Isomer zurückzuerhalten. Nach Belichtung mit 525 nm konnte **55** zu 85% bei reiner Phenylazoimidazol-Lösung und zu 78% bei Anwesenheit des Nickel(II)porphyrins gebildet werden.

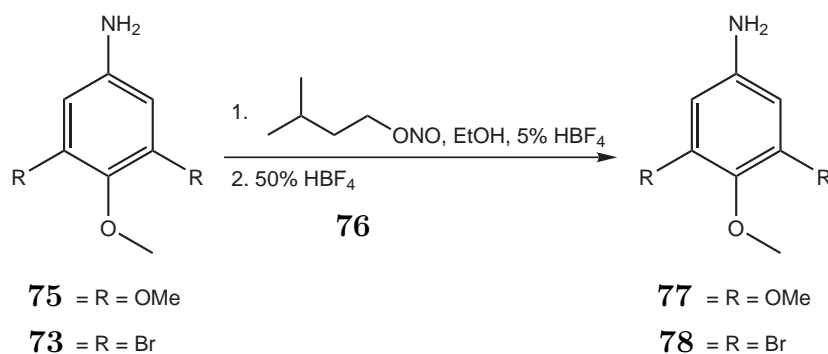
### 3.5 Synthese effektiver photoschaltbar dissoziierbarer Liganden

Nachdem nun sowohl Substitutionsgruppen für den sterischen Anspruch als auch die Rückschaltbarkeit gefunden wurden, gilt es als nächstes, die beiden Eigenschaften in einem Phenylazoimidazol zu kombinieren. Die Methoxy-Gruppe in *para*-Position ist für die Rückschaltbarkeit zwingend erforderlich und *tert*-Butyl-Gruppen in der *meta*-Position haben sich als Sterisch anspruchvollsten erwiesen. Daraus folgt, dass für die Synthese des Phenylazoimidazols zunächst 3,5-Di-*tert*-butyl-4-methoxyanilin (**63**) synthetisiert werden muss. In der Literatur wird dies über Methylierung von 2,6-Di-*tert*-butylphenol (**64**) zu 2,6-Di-*tert*-butylanisol (**65**) und anschließender Nitrierung zu 2,6-Di-*tert*-butyl-4-nitroanisol (**66**) hergestellt (Abb. 3.31).<sup>[68]</sup> Das Amin **63** wird dann durch Reduktion erhalten. Dabei konnte jedoch nach der Methylierung nicht, wie in der Literatur angegeben, das Produkt über Feststoffdestillation vom Edukt getrennt werden. Auch eine anschließende Nitrierung des Produkt/Edukt-Gemisches erbrachte nicht das gewünschte Ergebnis und es wurde nach alternativen Synthesewegen gesucht (Abb. 3.31). Eine Möglichkeit wäre die Methylierung und anschließende Reduktion von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-nitrosophenol (**71**), welches aus der Umsetzung von 2,6-Di-*tert*-butylbenzochinon (**70**) mit Hydroxylamin gewonnen wird.<sup>[69]</sup> Leider erbrachte die Reduktion kein eindeutiges Produkt und so wurde dieser Weg verworfen. Die Herstellung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4-methoxyanilin (**63**) gelang schließlich durch Methylierung und anschließende Verseifung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoesäure (**67**) zu 3,5-Di-*tert*-butyl-4-methoxybenzoesäure (**68**) (71% Ausbeute).<sup>[70]</sup> Dieses kann in einer anschließenden CURTIUS-Umlagerung mit Diphenylphosphorylazid (DPPA) direkt zum BOC-geschützten Amin **69** in 40%iger Ausbeute umgesetzt werden, wonach man nach Entschützung mit Trifluoressigsäure das Amin **63** in 92% Ausbeute erhält.<sup>[71]</sup> Bei der Diazotierung ergab sich jedoch ein ähnliches Problem wie schon bei 3,5-Di-*tert*-butylanilin (**28**). Sowohl in verd. wäßr. Tetrafluorborsäure als auch in Essigsäure war das Amin **63** nicht löslich und konnte somit nicht in das entsprechende Diazoniumsalz überführt werden. Da die Herstellung des Amins **63** über mehrere Stufen verläuft, wurden zunächst zwei weitere Anilin-Derivate mit ähnlichem Substitutionsmuster herangezogen, um Bedingungen für die Diazotierung herzuleiten. Dafür wurden neben der Methoxy-Gruppe



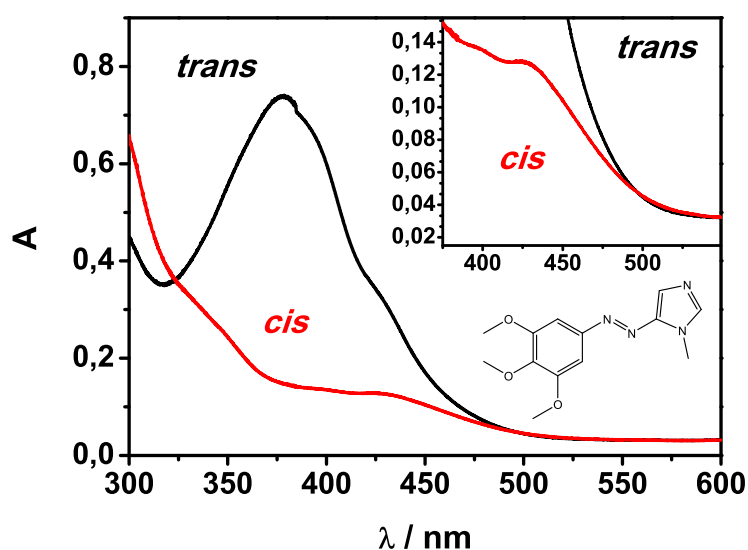
**Abb. 3.31:** Die verschiedenen möglichen Synthesewege zur Herstellung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4-methoxyanilin (**63**).

in *para*-Position als *meta*-Substituenten weitere Methoxy-Gruppen und Brom gewählt. Diese beiden Gruppen sind zwar sterisch nicht besonders anspruchsvoll, jedoch sollten die Methoxy-Gruppen nochmals die Elektronendichte des Systems erhöhen und die Brom-Substituenten können mit Hilfe von metallorganischen Kupplungen durch Phenyl- oder Mesityl-Gruppen ausgetauscht werden. Für die Synthese von 3,5-Dibrom-4-methoxyanilin (**73**) wurde zunächst das entsprechende Phenol (**74**) mit Methyljodid in einer Ausbeute von 71% methyliert.<sup>[72]</sup> Anschließend wurde versucht, 3,5-Dibrom-4-methoxyanilin (**73**) und 3,4,5-Trimethoxyanilin (**75**) zu diazotieren. Eine erfolgreiche Synthese der Diazoniumsalze **77** und **78** gelang durch die Umsetzung mit Isoamylnitrit (**76**) in Ethanol und 5% Tetrafluorbor-säure (Abb. 3.32).<sup>[73]</sup> Dabei konnten 3,4,5-Trimethoxydiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**77**) in 92%iger Ausbeute und 3,5-Dibrom-4-methoxydiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**78**) in 88%iger Ausbeute erhalten werden. Beide wurden dann in ei-



**Abb. 3.32:** Die Diazotierung der 3,5-disubstituierten 4-Methoxyaniline **75** und **73** gelang mit Isoamylnitrit (**76**) in Ethanol und 5% Tetrafluoroborsäure.

ner Azokupplung mit 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) umgesetzt. Die Synthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-dibrom-4'-methoxyphenylazo)imidazol (**79**) ergab jedoch lediglich eine Ausbeute von 11% und dieser Weg wurde zunächst nicht weiter verfolgt. Für 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol (**80**) konnte eine Ausbeute von 34% erreicht werden. Es wurde dann weiter zu 4-(3',4',5'-Trimethoxyphenylazo)imidazol (**81**) durch Behandeln mit 2 N ethanolischer Salzsäure umgesetzt und mit Tritylchlorid und Triethylamin 1-Trityl-4-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol (**82**) hergestellt (86% Ausbeute über zwei Stufen). Die Methylierung mit Methyltriflat erbrachte 1-Methyl-5-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol (**83**) in 76% Ausbeute, was einer Gesamtausbeute von 20% über neun Stufen entspricht. Die Bestimmung der Assoziationskonstanten mit einer 0.272 M Lösung von **83** ergab für  $K_{1S} = 43.91 \text{ Lmol}^{-1}$ , was überraschend niedrig ist verglichen mit 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**55**) ( $K_{1S} = 54.43 \text{ Lmol}^{-1}$ ). Vermutlich überwiegt bei *meta*-substituierten Methoxy-Gruppen der elektronenziehende -I-Effekt gegenüber dem +M-Effekt, wenn es zur Assoziation kommt und der Ligand wird dadurch schwächer. Weiterhin scheinen die Methoxy-Gruppen einen negativen Effekt auf die Schaltbarkeit in die *cis*-Konfiguration zu haben. Konnten bisher bei nahezu allen Azoimidazolen *cis*-Anteile von 95-98% nach 20 minütiger Belichtung mit 365 nm erhalten werden, so erreicht man bei **83** maximal 92%. Auch die Rückschaltbarkeit scheint durch die *meta*-Substitution beeinflusst zu werden. Waren bei **55** noch 85% *trans*-Anteil durch Belichtung mit 525 nm möglich, so sind es bei **83** nur noch 72%. In Abb. 3.33 ist das UV/Vis-Spektrum abgebildet. Durch die Einführung der Methoxy-Gruppen in *meta*-Position ist es zu einem ähnlichen Effekt wie bei 1-Methyl-5-(2'-methoxyphenylazo)imidazol (**59**) gekommen. Die Absorptionsmaxima liegen für **83** bei 379 nm (*trans*) und 425 nm (*cis*) und sind somit schlechter voneinander getrennt als bei 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**55**). Al-

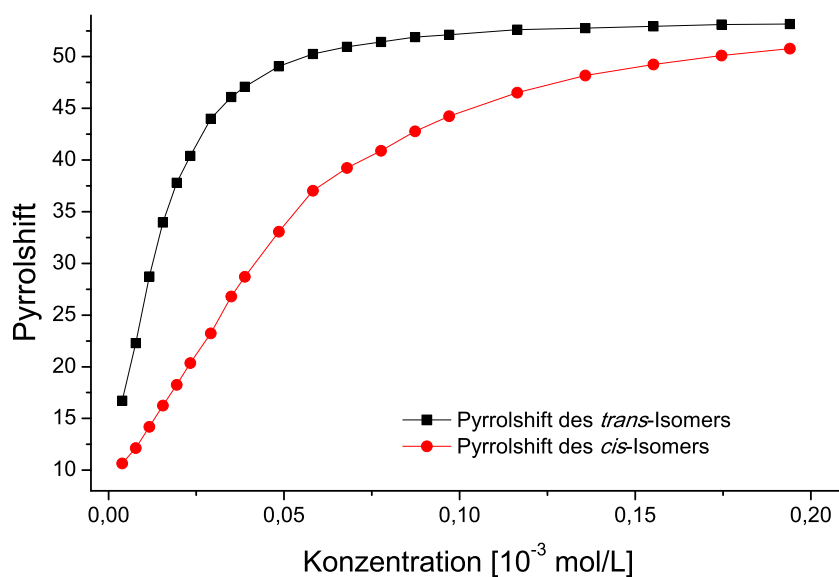


**Abb. 3.33:** Das UV/Vis-Spektrum der *trans*- (schwarz) und der *cis*-Konformation (rot) von 1-Methyl-5-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol (**83**). Der vergrößerte Bereich von 375 bis 550 nm zeigt das Absorptionsmaximum des *cis*-Isomers.

lerdings kommt es gleichzeitig zu einer deutlichen Erhöhung der Absorption für das *cis*-Isomer. Somit ergibt sich, trotz der Annäherung der Absorptionsmaxima, wieder eine leichte Trennung der Absorptionsbanden bei über 500 nm.

Betrachtet man den Titrationsverlauf von **83** in Abb. 3.34, so ähnelt er den Titrationsverläufen bisheriger Azoimidazole ohne sterischen Anspruch wie 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) oder 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**55**). Daraus könnte man zunächst schließen, dass die Methoxy-Gruppen in *meta*-Position keinen sterischen Einfluss besitzen. Bedenkt man jedoch die geringe Schalteffizienz von **83**, wird klar, dass die hohen Pyrrolshifts nicht durch den geringen sterischen Einfluss, sondern durch den höheren *trans*-Anteil hervorgerufen werden. Das spiegelt sich auch in der Assoziationskonstante des *cis*-Isomers wieder. Diese liegt für 298 K bei  $K_{IS} = 6.86 \text{ Lmol}^{-1}$  und ist damit geringer als für **13** ( $10.50 \text{ Lmol}^{-1}$ ) und **55** ( $14.84 \text{ Lmol}^{-1}$ ). Da 1-Methyl-5-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol (**83**) eine relativ geringe Halbwertszeit von 25.7 h besitzt, wurde für die Bestimmung der Bindungsenthalpien und -entropien wie bei 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**) anstelle von 328 K bei 288 K gemessen.

Die beiden *meta*-substituierten 4-Methoxyphenylazoimidazole **83** und **79** haben sich also als ungeeignete photodissoziierbare Liganden herausgestellt. **79** lässt sich darüber hinaus nur mit niedrigen Ausbeuten synthetisieren (geringe Ausbeuten bei der Azokupplung) und **83** besitzt eine schlechte Schalteffizienz. Jedoch konnten ihre



**Abb. 3.34:** Der Titrationsverlauf von 1-Methyl-5-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol (**83**) mit NiTPPF<sub>20</sub> in der *trans*-Konformation (schwarz) und im photostationären Gleichgewicht der *cis*-Konformation (rot).

**Tab. 3.13:** Die für die verschiedenen Temperaturen erhaltenen Assoziationskonstanten des *trans*- und *cis*-Isomers von 1-Methyl-5-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol (**83**). Zusätzlich die daraus berechnete maximale Schalteffizienz und die optimale Ligandenkonzentration.

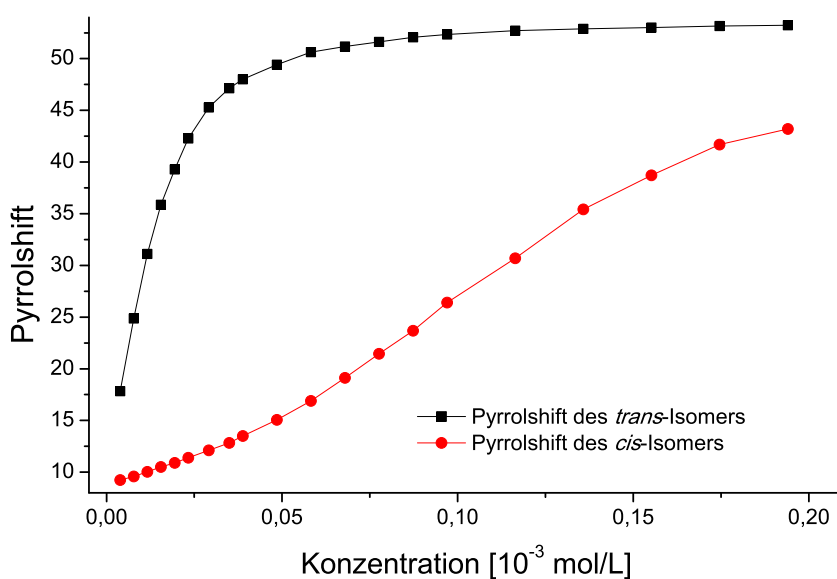
<i>trans</i> -Isomer	$K_{1S}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]
298 K	43.91	80.23	3523.29
308 K	31.90	59.20	1888.54
318 K	17.68	45.73	808.60
328 K	14.45	30.21	436.54
<i>cis</i> -Isomer	$K_{1S}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]
288 K	7.47	37.91	283.15
298 K	6.86	24.48	167.87
308 K	5.71	13.64	77.92
318 K	5.15	7.53	38.75
SE <sub>Max</sub> (298 K) = 29.1 %    L <sub>opt</sub> (298 K) = 0.035 molL <sup>-1</sup>			

**Tab. 3.14:** Die aus der temperaturabhängigen Messung der Assoziationskonstanten  $K_{1S}$ ,  $K_2$  und  $\beta$  erhaltenen Bindungsenthalpien und -entropien von 1-Methyl-5-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol (**83**).

<i>trans</i> -Isomer	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal mol <sup>-1</sup> ]
$K_{1S}$	$-7.63 \pm 0.93$	$-18.06 \pm 2.98$
$K_2$	$-6.17 \pm 0.54$	$-11.94 \pm 1.73$
$\beta$	$-13.80 \pm 0.68$	$-30.01 \pm 2.18$
<i>cis</i> -Isomer	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal mol <sup>-1</sup> ]
$K_{1S}$	$-2.36 \pm 0.25$	$-4.15 \pm 0.81$
$K_2$	$-9.86 \pm 0.68$	$-26.89 \pm 2.26$
$\beta$	$-12.22 \pm 0.86$	$-31.07 \pm 2.86$

vorrausgehenden 4-Methoxyaniline **73** und **75** erfolgreich in Ethanol und Tetrafluorbor-säure mit Isoamylnitrit diazotiert werden.<sup>[73]</sup> Daher wurde diese Methode auch für 3,5-Di-*tert*-butyl-4-methoxyanilin (**63**) versucht. Es konnte so 3,5-Di-*tert*-butyl-4-methoxydiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**84**) in einer Ausbeute von 65% dargestellt werden. In einer anschließenden Azokupplung wurde 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol (**85**) mit einer Ausbeute von 58% hergestellt. Die darauf folgende Entschützung in 2 N ethanolischer Salzsäure und die direkte Umsetzung mit Tritylchlorid ergab 1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol (**86**) (77% über zwei Stufen). Die Methylierung mit Methyl-triflat ergab 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol (**87**) mit 82%iger Ausbeute, was einer Gesamtausbeute von 24% über neun Stufen entspricht. Für die Bestimmung der Assoziationskonstanten wurde eine 0.248 M Lösung von **87** in Toluol- $d_8$  verwendet und die übrigen Parameter der Titration wurden beibehalten. Betrachtet man die Titrationsverläufe in Abb. 3.35, so erkennt man für niedrige Konzentration einen großen Unterschied im Pyrrolshift zwischen den beiden Isomeren. In diesem Bereich stimmen die Kurven gut mit denen von 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**26**) überein, weichen jedoch bei höheren Konzentrationen davon ab. Der Grund hierfür liegt in der größeren Assoziationskonstanten, bedingt durch die zusätzliche Methoxy-Gruppe. Die Assoziationskonstante liegt mit  $K_{1S} = 56.16 \text{ Lmol}^{-1}$  noch ein wenig höher als für 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**55**) ( $54.43 \text{ Lmol}^{-1}$ ), was an dem leicht elektronenschiebenden Effekt der *tert*-Butyl-Gruppen liegt. Dahingegen hat die Methoxy-Gruppe nur einen geringen Einfluss auf die Assoziationskonstante des *cis*-Isomers, da der sterische Anspruch der *tert*-Butyl-Gruppen deutlich überwiegt. Hier ist die Assoziationskonstante bei 298 K mit  $K_{1S} = 1.49 \text{ Lmol}^{-1}$  genauso groß wie für **33**. Bei den hö-





**Abb. 3.35:** Der Titrationsverlauf von 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol (**87**) mit NiTPPF<sub>20</sub> in der *trans*-Konformation (schwarz) und im photostationären Gleichgewicht der *cis*-Konformation (rot).

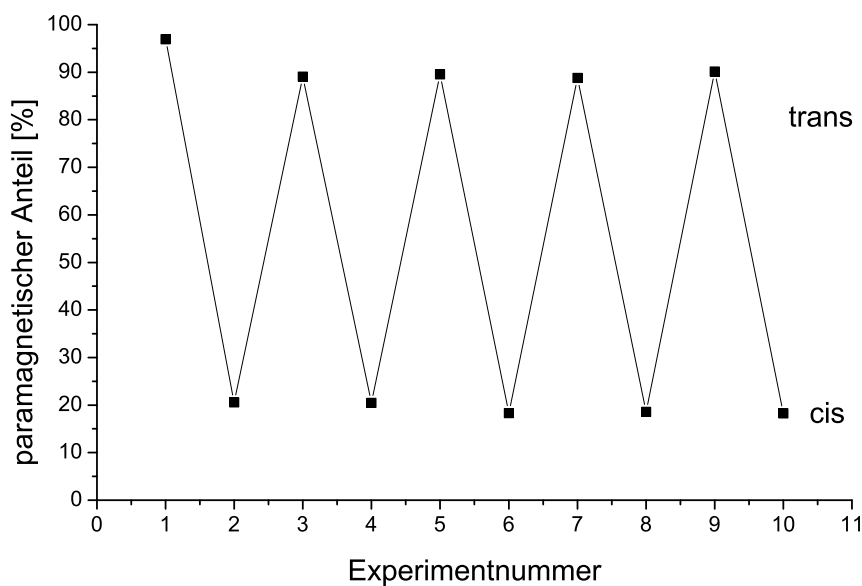
**Tab. 3.15:** Die für die verschiedenen Temperaturen erhaltenen Assoziationskonstanten des *trans*- und *cis*-Isomers von 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol (**87**). Zusätzlich die daraus berechnete maximale Schalteffizienz und die optimale Ligandenkonzentration.

<i>trans</i> -Isomer	$K_{1S}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]
298 K	56.16	66.29	3921.47
308 K	43.92	45.98	2018.97
318 K	22.77	42.32	963.53
328 K	18.46	26.61	491.15
<i>cis</i> -Isomer	$K_{1S}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]
298 K	1.49	8.17	12.16
308 K	1.27	2.59	3.29
318 K	1.08	0.79	0.85
328 K	0.99	0.32	0.31
SE <sub>Max</sub> (298 K) = 68.1 %    L <sub>opt</sub> (298 K) = 0.066 molL <sup>-1</sup>			

**Tab. 3.16:** Die aus der temperaturabhängigen Messung der Assoziationskonstanten  $K_{1S}$ ,  $K_2$  und  $\beta$  erhaltenen Bindungsenthalpien und -entropien von 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol (**87**).

<i>trans</i> -Isomer	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal mol <sup>-1</sup> ]
$K_{1S}$	$-8.06 \pm 1.12$	$-18.89 \pm 3.58$
$K_2$	$-5.46 \pm 1.00$	$-10.01 \pm 3.20$
$\beta$	$-13.53 \pm 0.36$	$-28.90 \pm 1.17$
<i>cis</i> -Isomer	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal mol <sup>-1</sup> ]
$K_{1S}$	$-2.70 \pm 0.19$	$-8.30 \pm 0.62$
$K_2$	$-21.29 \pm 0.54$	$-67.28 \pm 1.73$
$\beta$	$-23.99 \pm 0.72$	$-75.58 \pm 2.30$

heren Konzentrationen kommt es also nicht durch die Assoziation des *cis*-Isomers zu der Ausbildung des paramagnetischen Komplexes, sondern durch den geringen Anteil an *trans*-Isomer, welcher nach der Belichtung noch vorhanden ist. Durch die erhöhte Assoziationskonstante des *trans*-Isomers kommt es auch durch niedrige Konzentrationsanteile schon zu einer deutlichen Verschiebung des Pyrrol-Protonen-Signals. Der Faktor zwischen den beiden Assoziationskonstanten  $K_{1S}$  der beiden Konformere liegt für **87** bei 38 und ist damit höher als beim vergleichbaren Pyridin-System 4-Methyl-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)azopyridin<sup>[51]</sup> (Faktor 5.36) und dem effektivsten System Bis(4-isopropylpyridin-3-yl)diazen<sup>[50]</sup> (Faktor 33). Durch die erhöhten Assoziationskonstanten liegt allerdings die optimale Ligandkonzentration für **87** bei  $L_{opt} = 0.066 \text{ molL}^{-1}$  und liegt damit unterhalb der Pyridin-Systeme 4-Methyl-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)azopyridin<sup>[51]</sup> ( $0.130 \text{ molL}^{-1}$ ) und Bis(4-isopropylpyridin-3-yl)diazen<sup>[50]</sup> ( $0.092 \text{ molL}^{-1}$ ). Wie schon bei **55** wurde die Probe der Titrationsreihe mit der entsprechenden Konzentration abwechselnd mit Licht der Wellenlängen 365 nm und 525 nm belichtet und jeweils ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen. Aus den erhaltenen Werten der Pyrrolprotonen konnte der jeweilige paramagnetische Anteil an Nickel(II) bestimmt werden. Vergleicht man die in Abb. 3.36 erhaltenen Werte mit denen von **55** (Abb.3.28), erkennt man für das *trans*-Isomer einen höheren Anteil an paramagnetischen Komplexen und für das *cis*-Isomer einen geringeren Anteil. Auch hier liegt der erste Wert wieder höher, da zu diesem Zeitpunkt 100% des *trans*-Isomers vorlagen. Nach Belichtung mit 365 nm erhält man durchschnittlich 98.4% des *cis*-Isomers, was zu einem paramagnetischen Anteil von nur 19.3% führt. Die Rückisomerisierung mit Licht der Wellenlänge 525 nm erbrachte nach 30 Minuten durchschnittlich 52.0% an *trans*-Isomer und somit einen paramagnetischen Anteil von 89.4%. Auch hier kommt es aufgrund der Absorption der Q-Banden

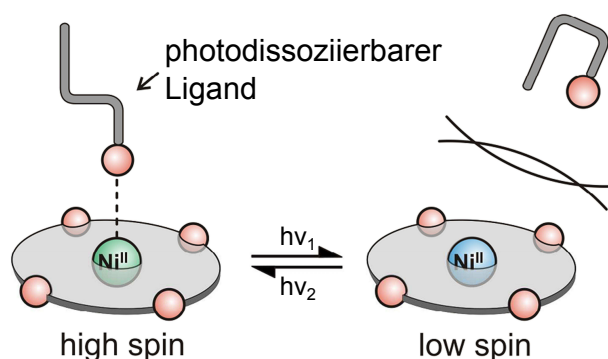


**Abb. 3.36:** Gezeigt ist der paramagnetische Anteil nach der Belichtung einer Probe von 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol (**87**) mit NiTPPF<sub>20</sub> (Verhältnis 35:1) mit 365 nm (*cis*) und 525 nm (*trans*).

des Nickel(II)porphyrins zu einer geringeren Rückschaltbarkeit. Ohne das Porphyrin waren durch Belichtung mit 525 nm noch 68% *trans*-Anteil möglich. Der paramagnetische Anteil an Nickel(II) lässt sich demnach mit **87** um 70 % schalten, was einer deutlichen Steigerung im Vergleich zu den bisher untersuchten Azopyridinen entspricht ( $SE_{\text{Max}} = 48 \%$  für Bis(4-isopropylpyridin-3-yl)diazon<sup>[50]</sup> und  $SE_{\text{Max}} = 41 \%$  für 4-Methyl-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)azopyridin<sup>[51]</sup>).

## 4 Zusammenfassung

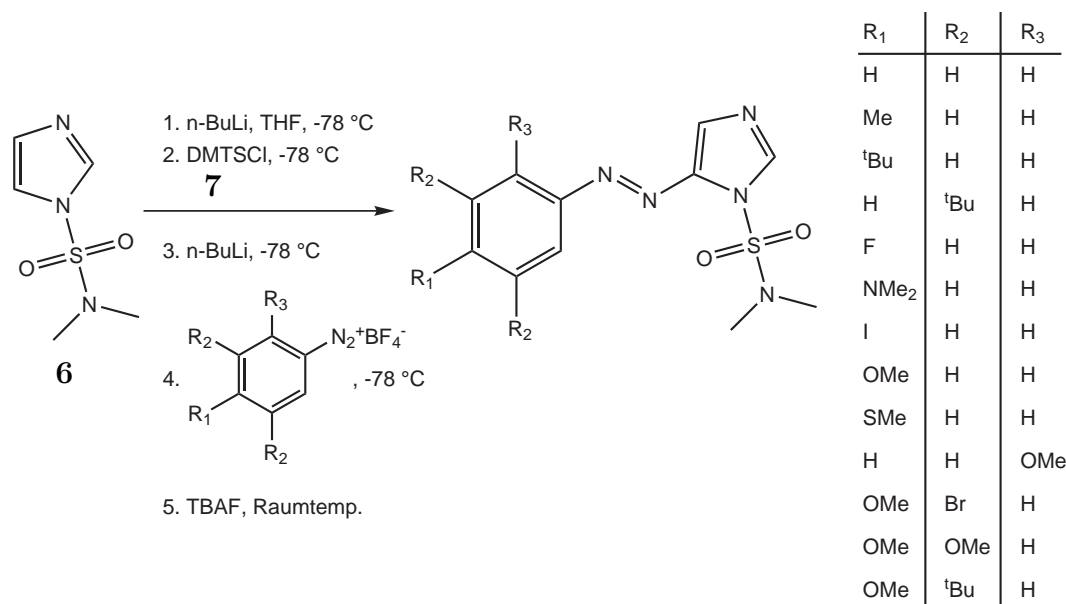
Im Rahmen dieser Arbeit wurde die lichtinduzierte Spinschaltung an Übergangsmetallkomplexen weiterentwickelt und verbessert. Dem Konzept liegt der sogenannte LD-CISSS-Effekt (Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switch) zugrunde, bei dem es durch die Änderung der Koordinationszahl eines Übergangsmetallzentrums zu einem Spinwechsel kommt.<sup>[47,50,51]</sup> Der Vorteil hierbei ist, dass die beiden Spinzustände bei Raumtemperatur und ohne kooperative Effekte eines Festkörpers als stabile bzw. metastabile Zustände generiert werden können. Die bisherigen Systeme beruhen dabei auf einem NiTPPF<sub>20</sub>-Komplex<sup>[48,49]</sup>, der als elektronenarme quadratisch planare Umgebung für das Metallzentrum dient. Nickel(II) wird verwendet, da es chemisch robust und einfach durch NMR-Spektroskopie zu untersuchen ist. Das perfluorierte Porphyrin sorgt dafür, dass bereits der quadratisch-pyramidale Komplex einen Spinwechsel von low-Spin nach high-Spin ausführt.<sup>[47]</sup> Als Liganden



**Abb. 4.1:** Das Prinzip des LD-CISSS mit photodissoziierbaren Liganden. Durch Belichtung kann zwischen der bindenden *trans*-Form (links) und der nicht-bindenden *cis*-Form (rechts) hin- und hergeschaltet werden.

wurden von THIES *et al.* Azopyridin-Derivate verwendet, die so konzipiert sind, dass nur eines der Isomere dazu in der Lage ist, effektiv an das Metallzentrum zu binden, während es beim Schalten in die andere Konfiguration zu einer Dissoziation aufgrund sterischer Wechselwirkungen kommt. Da die Azopyridine jedoch nur niedrige Assoziationskonstanten besitzen, ist ihre Effektivität als photodissoziierbare Liganden (PDL) eingeschränkt. Erst bei sehr großen Überschüssen an Ligand lässt sich die Spinschaltung einigermaßen erfolgreich realisieren. Daher wurde Pyridin durch Imi-

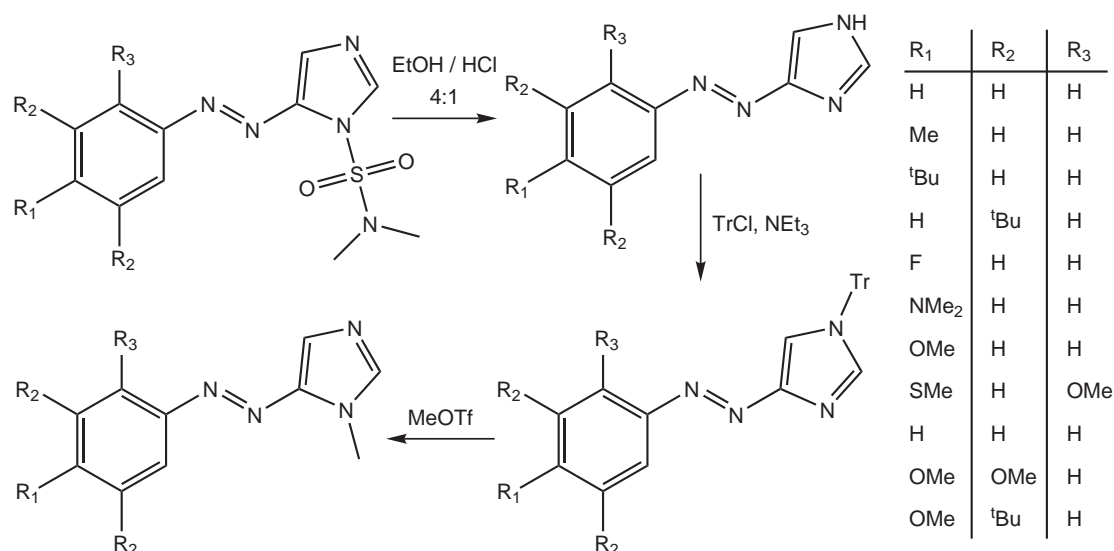
dazol als stärker donierender Heterocyclus ersetzt. Die Synthese der aus Vorarbeiten bereits bekannten Phenylazoimidazole wurde optimiert und erweitert.<sup>[52,58]</sup> Die Azokupplung erfolgt dabei aus einem Diazoniumsalz mit einem lithiierten und silylgeschützten 1-Dimethylsulfamoylimidazol in einer mehrstufigen Eintopf-Reaktion. Auf diese Weise konnten neben 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**88**) zwölf weitere Azoimidazole dargestellt werden. Aus Konformationsanalysen war bereits



**Abb. 4.2:** Die Umsetzung mit *n*-BuLi und Dimethylhexylsilylchlorid (**7**) schützt die 2-Position. Durch weitere Umsetzung mit *n*-BuLi und dem Diazoniumsalz erfolgt die Azokupplung. Die Entschützung mit TBAF führt zum Dimethylsulfamoyl-geschützten Phenylazoimidazol.

bekannt, dass nur die 5-Phenylazoimidazole als mögliche Liganden in Frage kommen. Die dimethylsulfamoylgeschützten Phenylazoimidazole haben zwar das richtige Substitutionsmuster, jedoch durch die elektronenziehenden Eigenschaften der Schutzgruppe auch niedrige Assoziationskonstanten. Es konnten durch Entschützung im Säuren und anschließende Tritylierung zur regioselektiven Methylierung mit Methyltriflat insgesamt elf 1-Methyl-5-Phenylazoimidazole dargestellt werden (Abb. 4.3). Die Ausbeuten lagen dabei über neun Stufen ausgehend vom Amin zwischen 3 und 42%.

Bei der Untersuchung des Stammsystems 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**) konnten folgende Beobachtungen gemacht werden: Nach Belichtung mit 365 nm wird das *cis*-Isomer zu 100% gebildet. Dieses hat im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein zu Hochfeld verschobenes Signal bei 5.56 ppm, da der Phenyl- und Imidazolring in einem Winkel von 90° zueinander stehen und eines der Imidazolprotonen somit in den Anisotropiekegel



**Abb. 4.3:** Die NH-Form wird durch Behandeln der Dimethylsulfamoyl-substituierten Phenylazoimidazole mit 2 N ethanolischer Salzsäure gewonnen. Umsetzung mit Tritylchlorid und anschließende Methylierung mit Methyltriflat führt zu den 1-Methyl-5-phenylazoimidazolen.

des Phenylrings ragt. Aus der berechneten Struktur des *cis*-Isomers ist ersichtlich, dass die Substitution der *para*- und *meta*-Position den höchsten sterischen Anspruch besitzen sollten. Desweiteren konnte bei **13** beobachtet werden, dass aufgrund von Überlagerungen der Absorptionsbanden des *cis*- und *trans*-Isomers die Rückschaltbarkeit nur zu 40% möglich ist. Daher wurden sowohl elektronenziehende als auch -schiebende Substituenten eingeführt, um die Absorptionsbanden soweit voneinander zu trennen, dass es zu höheren Ausbeuten an *trans*-Isomer durch Belichtung kommt. Dabei konnten für die Dimethylamino-, Methoxy- und Methylthio-Gruppe verbesserte Rückschaltbarkeiten beobachtet werden. Bei der Dimethylamino-Gruppe kommt es jedoch zu einer Überlagerung der Absorptionsbanden, bei der nicht mehr quantitativ ins *cis*-Isomer geschaltet werden kann. Bei der Methoxy- und Methylthio-Gruppe stellte sich die Methoxy-Gruppe mit einem *trans*-Anteil von 85% bei Belichtung mit 525 nm als die effektivste Substitution heraus.

Es wurden von allen relevanten Phenylazoimidazolen die Assoziationskonstanten  $K_{1S}$  und  $K_2$  für das *trans*- und *cis*-Isomer gemessen. Dazu wurden jeweils Titrationsreihen mit 20 Messpunkten angefertigt, bei denen je 100  $\mu$ L einer  $9.70 \cdot 10^{-3}$  M Lösung von NiTPPF<sub>20</sub> in Toluol-d<sub>8</sub> vorgelegt und mit verschiedenen Mengen der Azoligand-Lösung in Toluol-d<sub>8</sub> versetzt wurde. In <sup>1</sup>H-NMR-Messungen wurde das Signal des Pyrrol-Protons verfolgt, welches ein sehr sensibler Indikator für den Anteil der paramagnetischen Spezies ist. Durch nicht-lineare Regressionen der erhaltenen

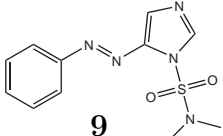
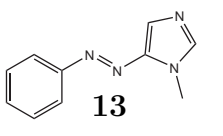
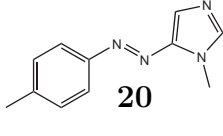
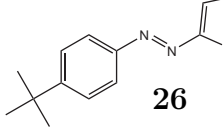
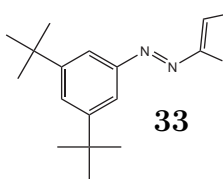
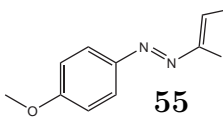
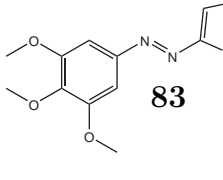
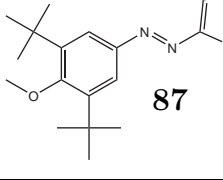
Werte wurden die Assoziationskonstanten  $K_{1S}$  und  $\beta$  bestimmt, aus denen sich  $K_2$  berechnen lässt (Tab. 4.1). Durch temperaturabhängige Messung der Assoziationskonstanten konnten darüber hinaus die Bindungsenthalpien und -entropien beider Isomere bestimmt werden (Tab. 4.3).

Anhand der Assoziationskonstanten ist zu erkennen, dass es bei **9** zu keiner Verbesserung der Assoziationskonstanten im Vergleich zu den Azopyridinen gekommen ist. Ein Austausch der elektronenziehenden Dimethylsulfamoyl-Gruppe gegen eine Methyl-Gruppe führte zu einer deutlichen Erhöhung der Assoziationskonstanten. Dieser Effekt wirkte sich jedoch auf beide Isomere des Phenylazoimidazols aus, so dass der Unterschied zwischen den beiden Assoziationskonstanten  $K_{1S}$  gering blieb. Bei der Einführung von elektronenschiebenden Substituenten zeigte sich, dass es zu einer Verringerung der Halbwertszeiten kam. Für **13** liegt diese bei 527 h, bei den alkylsubstituierten Phenylazoimidazolen **20**, **26** und **33** bei je ca. 100 h und die Methoxy-Gruppe in **55** verringert sie auf 37 h. Dies wird durch die verringerte Azo-N-N-Bindungsordnung aufgrund erweiterter Mesomerie hervorgerufen, durch die es zu einer positiven Ladung im Phenylring kommt. Je besser der Rest die positive Ladung kompensieren kann, desto stärker wirkt es sich auf den PDL aus. Dabei hat die Methoxy-Gruppe aufgrund ihres +M-Effektes den größten Einfluß. In gleicher Weise wirkt sich dies auf die Assoziationskonstante  $K_{1S}$  des *trans*-Isomers aus. Mit steigender Stabilisierung der positiven Ladung im Phenylring wächst die Assoziationskonstante (4-OMe > 4-Me > 4-<sup>t</sup>Bu > 3,5-<sup>t</sup>Bu > H).

Betrachtet man die Assoziationskonstanten  $K_{1S}$  für das *cis*-Isomer, erkennt man jedoch, dass die am besten stabilisierenden Gruppen 4-Methoxy und 4-Methyl keinerlei sterischen Anspruch haben und der Faktor zwischen den Assoziationskonstanten im Vergleich zum Stammsystem **13** ungefähr gleich bleibt. Den größten Effekt auf die Assoziationskonstante des *cis*-Isomers hat die Substitution beider *meta*-Positionen mit *tert*-Butyl-Gruppen. Hierbei kommt es bei **33** zu einer Verringerung der Assoziationskonstanten  $K_{1S}$  um den Faktor 27, was bereits nahe dem effektivsten Azopyridin-System Bis(4-isopropylpyridin-3-yl)diazon (Faktor 33) liegt. Im Gegensatz dazu sind die Assoziationskonstanten jedoch höher, wodurch man bereits bei einer ähnlich hohen optimalen Ligandkonzentration von  $L_{opt} = 0.088 \text{ molL}^{-1}$  eine maximale Schalteffizienz von  $SE_{Max} = 60.3 \%$  erreicht ( $SE_{Max} = 48.0 \%$  bei  $L_{opt} = 0.092 \text{ molL}^{-1}$  für Bis(4-isopropylpyridin-3-yl)diazon<sup>[50]</sup>).

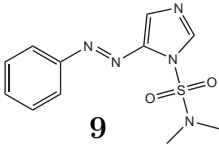
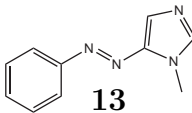
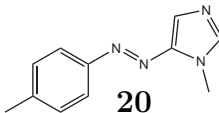
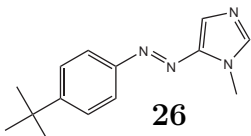
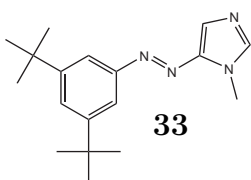
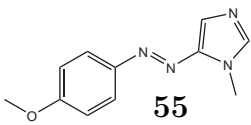
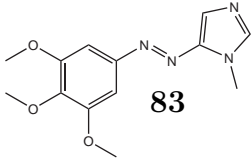
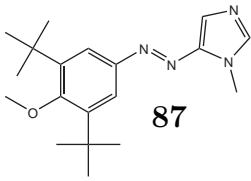
Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden **83** und **87** entwickelt. Dabei stellte sich **83** als ungeeignet für den Einsatz als PDL aus, da die Methoxy-Gruppen in *meta*-Position die Schaltbarkeit negativ beeinflussen und zusätzlich die Assoziationskonstante aufgrund ihres -I-Effektes erniedrigen. Dahingegen hat sich **87** als der beste der untersuchten PDLs herausgestellt. Es besitzt eine hohe Assoziationskon-

**Tab. 4.1:** Die Assoziationskonstanten  $K_{1S}$  und  $K_2$  für das *trans*- und *cis*-Isomer aller untersuchten Phenylazoimidazole.

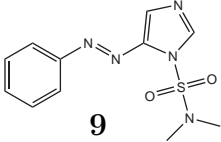
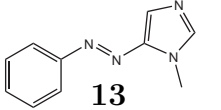
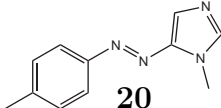
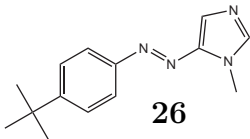
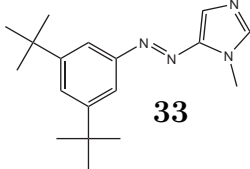
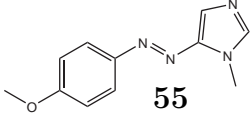
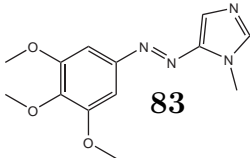
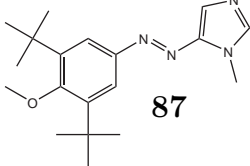
	$K_{1S} \text{ trans}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2 \text{ trans}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_{1S} \text{ cis}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2 \text{ cis}$ [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_{1S} \text{ trans} /$ $K_{1S} \text{ cis}$
 <b>9</b>	1.86	27.19	0.65	9.27	2.86
 <b>13</b>	36.19	80.00	10.50	41.00	3.45
 <b>20</b>	46.90	68.30	10.66	29.95	4.40
 <b>26</b>	42.06	67.68	3.86	12.10	10.90
 <b>33</b>	40.44	78.37	1.50	11.11	26.96
 <b>55</b>	54.43	78.07	14.84	50.48	3.67
 <b>83</b>	43.91	80.23	6.86	24.48	6.40
 <b>87</b>	56.16	66.29	1.49	8.17	37.69



**Tab. 4.2:** Die weiteren gemessenen Parameter der untersuchten Phenylazoimidazole.

	SE <sub>Max</sub> [%]	L <sub>opt</sub> [molL <sup>-1</sup> ]	PSS (365 nm)	PSS (455 / 525 nm)	$\tau$ [h]
 <b>9</b>	22.3	0.258	95.0 %	60.0 % (455 nm)	39.7
 <b>13</b>	13.1	0.032	98.5 %	61.1 % (455 nm)	528
 <b>20</b>	16.9	0.054	98.3 %	49.0 % (525 nm)	111
 <b>26</b>	52.3	0.052	98.6 %	46.0 % (525 nm)	102
 <b>33</b>	60.3	0.088	99.0 %	60.0 % (525 nm)	117
 <b>55</b>	26.4	0.022	95.0 %	22.0 % (525 nm)	37
 <b>83</b>	29.1	0.035	91.6 %	50.0 % (525 nm)	25.7
 <b>87</b>	68.1	0.066	98.5 %	47.0 % (525 nm)	95.3

**Tab. 4.3:** Die Bindungsenthalpien und -entropien für K<sub>1S</sub> und K<sub>2</sub> beider Isomere von den untersuchten Phenylazoimidazolen.

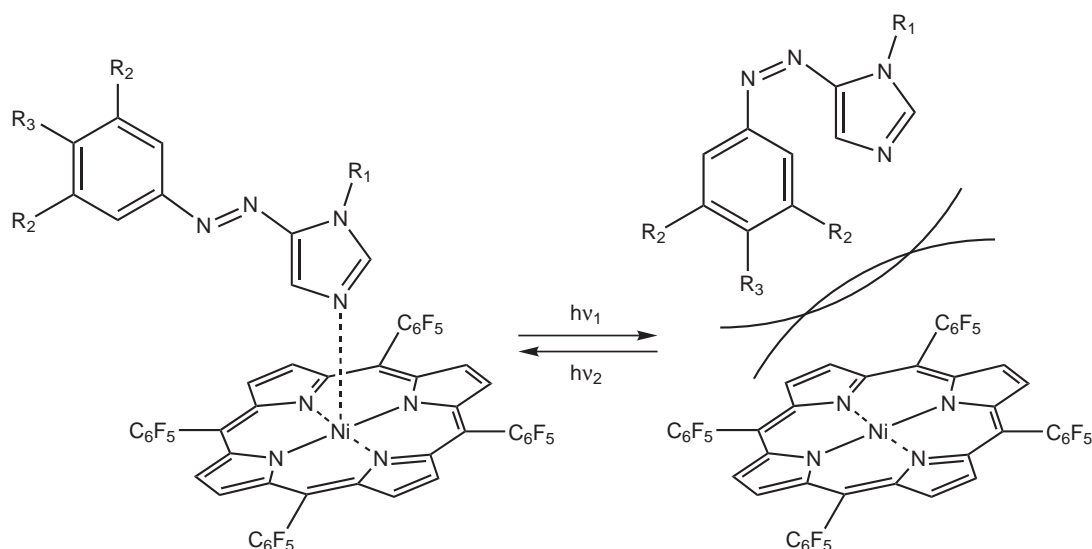
		$\Delta H$ K <sub>1S</sub>	$\Delta S$ K <sub>1S</sub>	$\Delta H$ K <sub>2</sub>	$\Delta S$ K <sub>2</sub>
		[kcal mol <sup>-1</sup> ]	[cal mol <sup>-1</sup> ]	[kcal mol <sup>-1</sup> ]	[cal mol <sup>-1</sup> ]
 <b>9</b>	<i>trans</i> :	-3.81	-11.58	-6.75	-15.87
	<i>cis</i> :	-2.26	-8.48	-6.49	-17.04
 <b>13</b>	<i>trans</i> :	-6.87	-15.89	-7.32	-15.81
	<i>cis</i> :	-4.52	-10.49	-7.49	-17.80
 <b>20</b>	<i>trans</i> :	-6.09	-12.77	-6.70	-14.10
	<i>cis</i> :	-5.00	-12.02	-7.13	-17.24
 <b>26</b>	<i>trans</i> :	-8.24	-20.22	-5.15	-8.82
	<i>cis</i> :	-3.43	-8.78	-5.97	-15.22
 <b>33</b>	<i>trans</i> :	-5.82	-12.10	-7.73	-17.30
	<i>cis</i> :	-4.29	-13.65	-23.23	-73.18
 <b>55</b>	<i>trans</i> :	-6.21	-12.87	-8.08	-18.43
	<i>cis</i> :	-3.99	-8.04	-9.17	-22.94
 <b>83</b>	<i>trans</i> :	-7.63	-18.06	-6.17	-11.94
	<i>cis</i> :	-2.36	-4.15	-9.86	-26.89
 <b>87</b>	<i>trans</i> :	-8.06	-18.89	-5.46	-10.01
	<i>cis</i> :	-2.70	-8.30	-21.29	-67.28

---

stante von  $K_{IS} = 56.16 \text{ Lmol}^{-1}$  im *trans*-Isomer, so dass bereits bei einer optimalen Ligandkonzentration von  $L_{\text{opt}} = 0.066 \text{ molL}^{-1}$  die maximale Schalteffizienz erreicht wird. Gleichzeitig besitzt das *cis*-Isomer mit  $K_{IS} = 1.49 \text{ Lmol}^{-1}$  eine um den Faktor 37 geringere Assoziationskonstante. Darüber hinaus lässt sich das *cis*-Isomer durch Belichtung mit 365 nm zu über 98% anreichern. Dadurch liegt der Anteil an paramagnetischen Nickel(II) bei nur 19.3% und lässt sich mit 525 nm wieder zu 52% *trans*-Isomer und damit einem paramagnetischen Anteil von 89.3 % zurückschalten, was einer maximalen Schalteffizienz von  $SE_{\text{Max}} = 70 \%$  entspricht. Damit übertrifft 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol (**87**) alle bisher untersuchten PDLs auf der Basis von Azopyridinen.<sup>[50,51]</sup>

## 5 Ausblick

Um die Effektivität der Phenylazoimidazole als PDLs noch weiter zu verbessern, gibt es mehrere Ansatzmöglichkeiten. Zum einen könnte man den sterischen Anspruch des *cis*-Isomers noch weiter erhöhen. Die Substitution einer Isopropyl-Gruppe anstelle der Methylgruppe am Imidazol-Ring hat bereits gezeigt, dass dies einen positiven Effekt auf die Dissoziation des Liganden hat. Zwar ist die Position synthetisch für große Gruppen nur schwer zugänglich, jedoch würde man so die Konformation bevorzugen, bei der der Phenyl-Ring in Richtung des koordinierenden Stickstoffes zeigt. Eine weitere Möglichkeit, den sterischen Anspruch zu erhöhen, wäre die Einführung noch größerer Gruppen als *tert*-Butyl in die *meta*-Positionen des Phenyl-Ringes. Hierfür würden sich Mesityl- oder Supermesityl-Gruppen (1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol) anbieten, die mit Hilfe einer SUZUKI-Kupplung eingeführt werden könnten. Neben der Erhöhung des sterischen Anspruches des *cis*-Isomers wä-

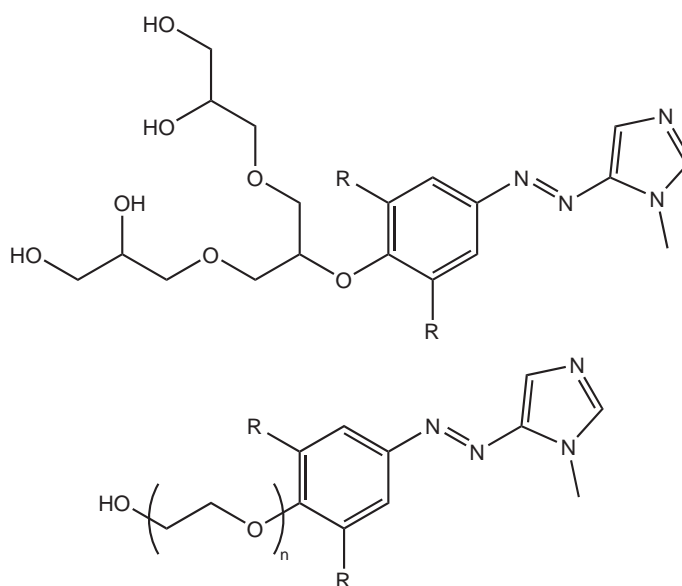


**Abb. 5.1:** Eine Möglichkeit die Effektivität des PDLs zu verbessern, wäre die Erhöhung des sterischen Anspruches im *cis*-Isomer. Je größer die Reste  $R_1$  und  $R_2$  sind, desto weniger ist der Ligand dazu in der Lage zu koordinieren.

re die Verbesserung der Rückschaltbarkeit eine weitere Möglichkeit, die PDLs zu verbessern. Bisher konnten bei den *meta*-substituierten Phenylazoimidazolen maximal 70% des *trans*-Isomers durch Belichtung mit 530 nm zurückgewonnen werden. Zwar ist es für die maximale Schalteffizienz wichtiger, dass die Schaltung in die *cis*-

Konfiguration mit hohen Ausbeuten verläuft, jedoch würde ein erhöhter Anteil an *trans*-Isomer nach der Belichtung auch für einen höheren Anteil an paramagnetischem Nickel(II) sorgen.

Für alle hier beschriebenen Untersuchungen an den PDLs wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet. Für die Azopyridine war dies erforderlich, da es nur in Toluol zu einer effektiven *trans*-zu-*cis*-Isomerisierung kam. Für die Phenylazoimidazole wurde ebenfalls Toluol gewählt, um die erhaltenen Werte untereinander vergleichen zu können, jedoch ist in diesem Fall die Schaltung auch in anderen Lösungsmitteln realisierbar. Durch die Einführung geeigneter Reste wäre es möglich, den LD-CISSS Effekt in wässr. Lösungen zu untersuchen. Gerade für zukünftige *in-vivo* Anwendungen, die auf dem LD-CISSS-Prinzip basieren, wären solche Untersuchungen notwendig. Eine Möglichkeit, die Phenylazoimidazole wasserlöslich zu machen, wäre hierbei die Einführung von Polyglycol-Ketten oder einem Triglycerol-Rest. Da die Untersuchung der Phenylazoimidazole ergeben hat, dass eine Methoxy-Gruppe in *para*-Position für eine effektive Rückschaltbarkeit förderlich ist, könnte man an dieser Stelle wasserlösliche Gruppen anknüpfen. Als Metallkomplexe müssten in diesem Fall wasserlösliche

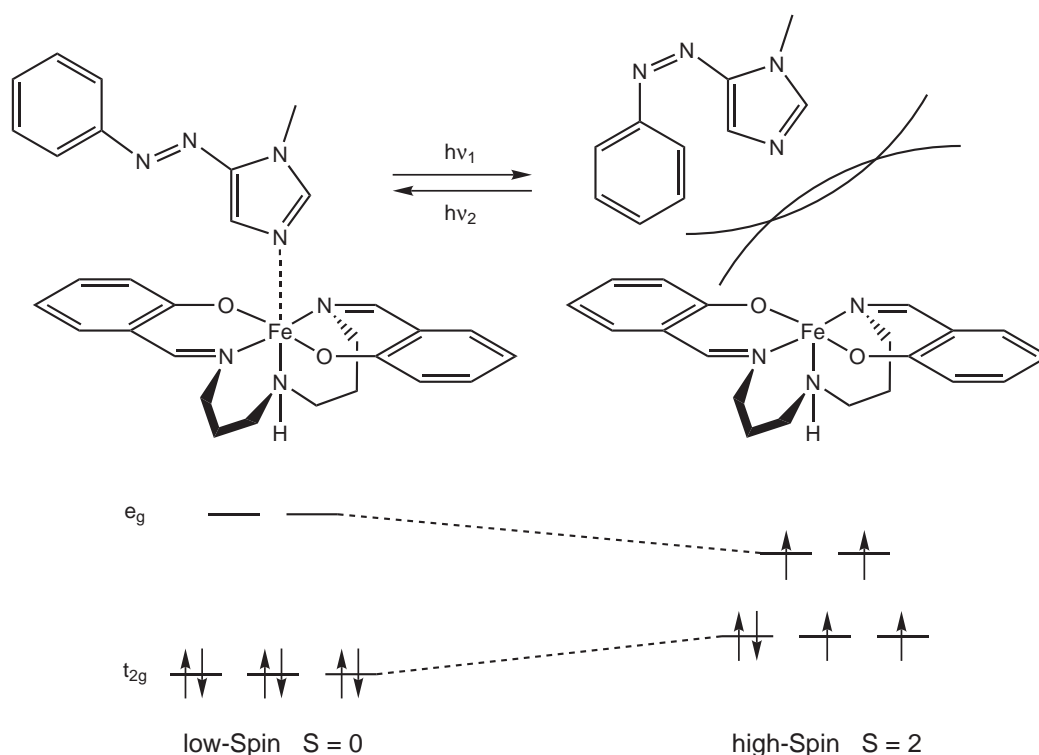


**Abb. 5.2:** Zwei mögliche wasserlösliche Phenylazoimidazole, die zur Untersuchung des LD-CISSS Effektes in wässr. Lösungen geeignet sein könnten. Die Reste R sind sterisch anspruchsvolle Gruppen, die eine Koordination der *cis*-Konformation verhindern.

Porphyrine verwendet werden. In der Literatur gibt es bereits Beispiele für sowohl kationische Porphyrine mit Methylpyridyl- oder Trimethylaminophenyl-Resten als auch anionische Porphyrine mit Sulfonat-Gruppen.<sup>[74–76]</sup> Hierbei muss jedoch genau auf die elektronischen Eigenschaften des Porphyrins geachtet werden, da Wasser als

konkurrierender Ligand auftritt. Das Porphyrin darf nur so elektronenarm sein, dass es bei der Koordination von Wasser nicht bereits zu einem Spinwechsel kommt, bei der Bindung des Phenylazoimidazol-Liganden jedoch schon.

Neben Nickel(II) sind natürlich noch andere Übergangsmetalle für den LD-CISSS denkbar. Bei Eisen(II) hätte man den Vorteil, dass es zu einer größeren Änderung des Gesamtspins kommt. In diesem Fall würde man zwischen einem fünffach koordinierten high-Spin-Komplex mit  $S = 2$  und einem sechsfach koordinierten low-Spin-Komplex mit  $S = 0$  schalten. Um dies zu realisieren, wäre ein Salten-Komplex, wie er in Abb. 5.3 dargestellt ist, denkbar.<sup>[77]</sup> Jedoch haben fünffach koordinierte



**Abb. 5.3:** Ein denkbarer Ansatz für die Verwirklichung des LD-CISSS mit einem Eisen(II)-Salten-Komplex und einem Phenylazoimidazol als photodissoziierbarem Liganden. Die Schaltung zwischen dem fünffach und sechsfach koordinierten Komplex führt zu einem Spinwechsel von  $\Delta S = 2$ .

Eisen(II)-Komplexe den Nachteil, empfindlich zu sein und leicht zu Eisen(III) zu oxidieren. Dieser Trend nimmt zu, je elektronenärmer die Koordinationsumgebung ist. Prinzipiell wäre der LD-CISSS auch mit Eisen(III) realisierbar, jedoch wäre keiner der beiden resultierenden Komplexe diamagnetisch. Lediglich ein Spinwechsel von  $S = 5/2$  nach  $S = 1/2$  wäre möglich. Ähnlich sieht es auch bei der Verwendung von Mangan(III)-Komplexen aus. Hier wäre ein Spinwechsel von  $S = 2$  nach  $S = 1$  möglich, jedoch nur bei sehr starken Liganden. Eine Möglichkeit hierfür wäre der

Einsatz eines elektronenarmen Porphyrins und eines sehr guten Donorliganden als Gegenion wie Imidazolat.<sup>[78]</sup> Bei einer kovalenten Anbindung des Gegenions an das Porphyrin in der Art eines verbrückten Porphyrins könnte man den Austausch des Gegenions verhindern und mit stark donierenden PDLs wie den Phenylazoimidazolen den Spinwechsel hervorrufen.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden dem Hausbestand entnommen und, falls angegeben, nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Die Chemikalien sind von folgenden Herstellern bezogen worden:

Acetonitril	:	Laborbestand
Anilin	:	Laborbestand
2-Anisidin	:	Alfa Aesar, 99 %
4-Anisidin	:	Acros Organics, 98 %
Benzol	:	Laborbestand
<i>tert</i> -Butanol	:	Laborbestand
4- <i>tert</i> -Butylanilin	:	Acros Organics, 99 %
<i>n</i> -Butyllithium, 2.5 M in <i>n</i> -Hexan	:	Acros Organics
Caesiumcarbonat	:	Aldrich, 99 %
Caesiumfluorid	:	Fluka, 99 %
Celite <sup>®</sup> 535	:	Laborbestand
Chloroform	:	Laborbestand
Cyclohexan	:	Laborbestand
2,6-Dibrom-4-aminophenol	:	Acros Organics, 99 %
3,5-Di- <i>tert</i> -butylanilin	:	TCI Europe, 98 %
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -benzochinon	:	Acros Organics, 98 %
3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzoesäure	:	Alfa Aesar, 98 %
2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol	:	Acros Organics, 99 %
Dichlormethan	:	Laborbestand
Diethylether	:	Laborbestand
Dimethylformamid (DMF)	:	Laborbestand
<i>N,N</i> -Dimethyl-1,4-phenylendiamin	:	Laborbestand
Dimethylsulfamoylchlorid	:	Acros Organics, 99 %
Dimethylsulfat	:	Acros Organics, 99 %
Dimethylhexylsilylchlorid	:	ABCR, 95 %
Diphenylphosphorylazid	:	Aldrich, 97 %



---

Essigsäure	:	Laborbestand
Ethanol	:	Laborbestand
Ethylacetat	:	Laborbestand
4-Fluoranilin	:	ABCR, 99 %
Hydroxylamin	:	Laborbestand
Imidazol	:	Acros Organics, 99.5 %
4-Iodanilin	:	Aldrich, 98 %
Isopentylnitrit	:	Alfa Aesar, 97 %
Isopropyljodid	:	Fluka, 98 %
Kaliumcarbonat	:	Laborbestand
Kaliumhydroxid	:	Laborbestand
Kaliumphosphat	:	Laborbestand
Kupfer(I)jodid	:	Riedel-de Haen, 99 %
Lithiumhydrid Monohydrat	:	Laborbestand
Magnesiumsulfat	:	Laborbestand
Methanol	:	Laborbestand
1-Methylimidazol	:	Alfa Aesar, 99 %
Methyljodid	:	Alfa Aesar, 99 %
4-(Methylthio)anilin	:	Alfa Aesar, 98 %
Methyltriflat	:	Aldrich, 99 %
Natriumhydrid (60 % in Mineralöl	:	Laborbestand
Natriumhydrogencarbonat	:	Laborbestand
Natriumhydroxid	:	Laborbestand
Natriummetasulfit	:	Laborbestand
Natriumsulfat	:	Laborbestand
4-Nitroanilin	:	Acros Organics, 99 %
Palladium, 10 % auf Aktivkohle	:	Fluka
1,10-Phenanthrolin	:	ChemPur
2-Pyrrolidon	:	Laborbestand
konz. Salzsäure	:	Laborbestand
Silber(I)acetat	:	Alfa Aesar, 99.99%
Silber(I)triflat	:	Lancaster, 98 %
Tetrabutylammoniumfluorid Trihydrat	:	Acros Organics, 97 %
Tetrafluorborsäure (50 % in H <sub>2</sub> O)	:	Acros Organics
Tetrahydrofuran (THF)	:	Laborbestand
Triethylamin	:	Acros Organics, 99 %
Trifluoressigsäure	:	Aldrich, 99 %
3,4,5-Trimethoxyanilin	:	Acros Organics, 97 %

Triphenylchlormethan	:	Acros Organics, 98 %
1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan	:	Merck, 96 %
4-Toluidin	:	Acros Organics, 99 %
Toluol	:	Laborbestand
Wasserstoff	:	Laborbestand

## 6.2 Analytik

### NMR-Spektren

Zur Aufnahme der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren wurden die Proben in deuterierten Lösungsmitteln der Fa. Deutero (Deuterierungsgrad: 99.8 %) gelöst. Bei deuteriertem Chloroform als Lösungsmittel wurde Tetramethylsilan (TMS) als Referenz hinzugegeben. Dabei nutzte man Schott Economic NMR-Rohre und die folgenden Geräte:

Bruker AC 200	( $^1\text{H}$ -NMR: 200 MHz, $^{13}\text{C}$ -NMR: 50 MHz)
Bruker ARX 300	( $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz, $^{13}\text{C}$ -NMR: 75 MHz)
Bruker DRX 500	( $^1\text{H}$ -NMR: 500 MHz, $^{13}\text{C}$ -NMR: 125 MHz)
Bruker AV 600	( $^1\text{H}$ -NMR: 600 MHz, $^{13}\text{C}$ -NMR: 150 MHz)

Signalmultiplizitäten wurden wie folgt abgekürzt:

s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, m: Multiplett, br: breites Signal

### Massenspektren

Die Elektronenionisations-Massenspektren (EI-MS) wurden bei 70 eV Ionisierungsenergie mit einem Massenspektrometer MAT 8230 der Fa. Finnigan aufgenommen. Die Massenspektren mit chemischer Ionisation (CI-MS) wurden mit Isobutan als Ionisator mit einem Massenspektrometer MAT 8200 der Fa. Finnigan aufgenommen. Signalintensitäten sind als prozentuales Verhältnis zum Basispeak wiedergegeben.

### IR-Spektren

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 1600 Series FT-IR Spektrometer mit A531-G Golden-Gate-Diamond-ATR-Einheit aufgenommen. Signalintensitäten kürzte man wie folgt ab:

w: schwach, m: mittel, s: stark, br: breites Signal.

## UV/Vis-Spektren

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem UV/Vis-Spektrometer Lambda 14 der Fa. Perkin-Elmer mit Temperatureinheit der Fa. Büchi aufgenommen. Es wurden Quarzküvetten von 10 mm Dicke verwendet und man erhielt die Daten aus Verdünnungsreihen mit den angegebenen Lösungsmitteln.

## Belichtung

Die Belichtungen zur Untersuchung der *cis-trans*-Isomerisierung wurden mit Proben in Schott Economic NMR-Rohren durchgeführt. Die benötigten Wellenlängen wurden mit Hilfe von LEDs emittiert.

365 nm = Nichia Typ NC4U133E

385 nm = Nichia Typ NC4U134

430 nm = Marubeni Typ LED-430-66-60

440 nm = Roithner Typ VL-440-EMITTER

455 nm = Nichia Typ NS6C083

470 nm = Nichia Typ NS6B083

495 nm = Nichia Typ NS6E083

525 nm = Nichia Typ NS6G083

## Elementaranalysen

Der Anteil an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurde mit Hilfe des CHNS-O-Elementaranalysators Euro EA 3000 Series der Fa. Euro Vector im Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel bestimmt.

## Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät Melting Point B-540 der Fa. Büchi bestimmt und unkorrigiert übernommen.

## 6.3 Chromatographieadsorbentien

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Fa. Merck (Korngröße 0.040-0.063 mm) verwendet. Für die Bestimmung der  $R_f$ -Werte wurden DC-Aluminiumfolien (0.2 mm Kieselgel) der Fa. Macherey-Nagel benutzt.

## 6.4 Allgemeine Arbeitsmethoden

### 6.4.1 Allgemeine Arbeitsmethode A: Herstellung der Diazoniumsalze<sup>[65]</sup>

Je 10.0 mmol des Amins wurden in ca. 20.0 mL 50%iger HBF<sub>4</sub> suspendiert und mit maximal der gleichen Menge Wasser in Lösung gebracht. Anschließend wurde mit Eiswasser auf 0 °C abgekühlt und mit je 690 mg (10 mmol) Natriumnitrit in 1.50 mL Wasser tropfenweise versetzt. Der daraufhin ausfallende Feststoff wurde abgesaugt und mit Wasser, Ethanol und reichlich Diethylether gewaschen.

### 6.4.2 Allgemeine Arbeitsmethode B: Azokupplung<sup>[52,58]</sup>

Man löste je 1.00 g (5.71 mmol) Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) in 30.0 mL trockenem THF und kühlte unter Stickstoff-Atmosphäre auf -78 °C ab. Dann wurde mit 2.30 mL (5.71 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi tropfenweise versetzt und 0.5 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde mit 1.24 mL (5.71 mmol) Dimethylthexylsilylchlorid (**7**) versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es wurde abermals auf -78 °C abgekühlt, mit 2.53 mL (6.28 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi tropfenweise versetzt und für 0.5 h gerührt. Danach wurde 1 eq. (5.71 mmol) des entsprechenden Diazoniumsalzes dazugegeben und über Nacht gerührt. Es wurde mit halbkonz. Natriumhydrogencarbonatlösung gequenchet, die org. Phase abgetrennt und noch zweimal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten wässr. Phasen wurden noch einmal mit wenig THF extrahiert und die vereinigten org. Phasen anschließend mit 2.72 g (8.57 mmol) TBAF und einer Spatelspitze CsF versetzt und über Nacht gerührt. Danach wurde mit halbkonz. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung zur besseren Phasentrennung versetzt und die org. Phase abgetrennt. Diese wurde noch zweimal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt.

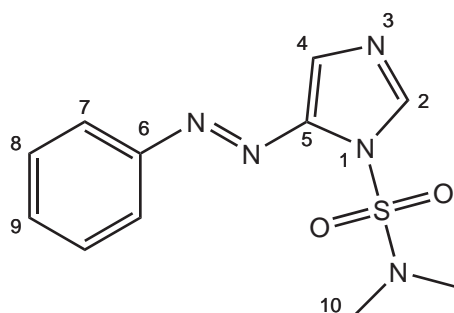
## 6.5 Synthesen

### 6.5.1 Synthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazolimidazol (9)

Es wurde ausgehend von 3.00 g (17.1 mmol) 1-Dimethylsulfamoylimidazol (6) nach der allgemeinen Arbeitsmethode B vorgegangen. Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Ethylacetat = 9 : 1,  $R_f$  = 0.46) ergab einen orange-braunen Feststoff.

Ausb.: 2.14 g (7.66 mmol, 45 %)

Smp.: 91 °C



**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3125 (w), 2947 (w), 1714 (w), 1597 (w), 1459 (m), 1419 (m), 1390 (s), 1332 (m), 1262 (m), 1172 (s), 1069 (s), 1003 (m), 962 (s), 840 (m), 761 (m), 724 (s), 687 (s), 600 (s), 575 (s), 550 (s), 505 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 8.13 (d,  $^4J$  = 0.8 Hz, 1 H, 2-H), 7.87-7.82 (m, 2 H, 7-H), 7.53-7.48 (m, 4 H, 4-H, 8-H, 9-H), 2.98 (s, 6 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 152.9 (C-6), 145.0 (C-5), 140.9 (C-2), 131.7 (C-9), 129.3 (C-8), 123.0 (C-7), 118.8 (C-4), 38.4 (C-10) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 279 (47)  $[\text{M}]^+$ , 236 (2)  $[\text{M}-\text{N}(\text{CH}_3)_2+\text{H}]^+$ , 202 (5)  $[\text{M}-\text{Ph}]^+$ , 172 (71)  $[\text{M}-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2+\text{H}]^+$ , 116 (100), 108 (32)  $[\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$ , 105 (11)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 280 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 173 (3)  $[\text{M}-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2+\text{H}]^+$ , 105 (2)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]^+$ .

**HR-MS**: ber. f.  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{SO}_2$ : 279.07901; gef. 279.07892  $\pm$  0.3 ppm

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon)$  = 340 nm (4.414).

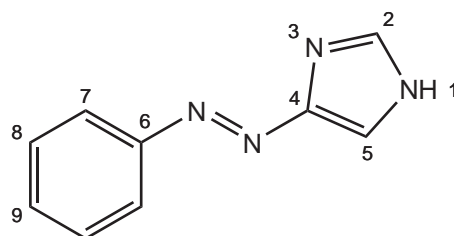
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
berechnet:	47.30 %	4.69 %	25.07 %	11.48 %
gefunden:	47.79 %	5.11 %	24.56 %	11.07 %

### 6.5.2 Synthese von 4(5)-Phenylazoimidazol (10)

Es wurden 300 mg (1.07 mmol) 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**) in 40.0 mL Ethanol gelöst und mit 10.0 mL konz. Salzsäure versetzt und 1 h bei 50 °C erhitzt. Dann wurde mit 40 %-iger Kaliumhydroxid-Lösung leicht basisch gemacht (ca. pH 10) und dreimal mit je 50 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.27$ ) ergab einen orangen Feststoff.

Ausb.: 185 mg (1.07 mmol, quant.)

Smp.: 149 °C (Zers.)



**IR** :  $\tilde{\nu} = 2854$  (br), 1970 (w), 1506 (m), 1420 (m), 1287 (m), 1226 (m), 1084 (m), 989 (m), 835 (m), 758 (s), 681 (s), 618 (s), 540 (s), 512 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.88\text{--}7.83$  (m, 3 H, 7-H, 2-H), 7.80 (d,  $^4J = 1.0$  Hz, 1 H, 5-H), 7.51-7.46 (m, 2 H, 8-H), 7.45-7.41 (m, 1 H, 9-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 152.7$  (C-6), 136.3 (C-2), 130.6 (C-9), 129.1 (C-8), 122.5 (C-5, C-7) ppm.

Aufgrund der geringen Intensität des Signals konnte C-4 nicht ausgewertet werden.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 172 (100)  $[\text{M}]^+$ , 144 (3)  $[\text{M-N}_2]^+$ , 105 (5)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]^+$ , 96 (2)  $[\text{M-Ph}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 173 (100)  $[\text{M+H}]^+$ .

**HR-MS**: ber. f.  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4$ : 172.07489; gef.  $172.07538 \pm 2.8$  ppm.

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 347$  nm (4.335).

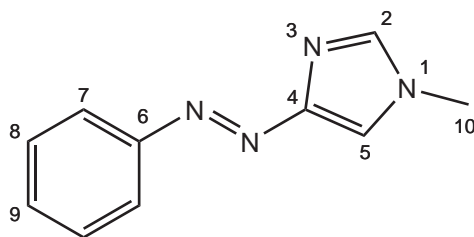
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	62.77 %	4.68 %	32.55 %
gefunden:	63.67 %	4.98 %	32.57 %

### 6.5.3 Synthese von 1-Methyl-4-phenylazoimidazol (12)

Es wurden 200 mg (1.16 mmol) 4(5)-Phenylzoimidazol (**10**) in 10.0 mL THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 51.0 mg (1.28 mmol) 60%-igens Natriumhydrid portionsweise hinzugegeben. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen und für 10 min. rühren. Dann wurde wieder auf 0 °C abgekühlt und mit 80.0  $\mu$ L (1.28 mmol) Methyljodid versetzt. Man ließ abermals auf Raumtemp. erwärmen und für 3 h rühren. Das Reaktionsgemisch wurde mit etwas Wasser gequench und anschließend zwei mal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak entfernt. Die Reinigung erfolgt mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Aceton,  $R_f$  = 0.69). Man erhielt einen orangen Feststoff.

Ausb.: 140 mg (752  $\mu$ mol, 65 %)

Smp.: 167-170 °C



**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3122 (w), 2956 (w), 1538 (m), 1461 (m), 1432 (m), 1418 (m), 1345 (m), 1285 (m), 1162 (m), 1068 (m), 1051 (m), 981 (m), 901 (m), 837 (m), 767 (s), 698 (m), 682 (s), 615 (s), 540 (m), 514 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.94-7.89 (m, 2 H, 7-H), 7.54 (d,  $^4J$  = 1.4 Hz, 1 H, 5-H), 7.50-7.44 (m, 3 H, 8-H, 2-H), 7.43-7.39 (m, 1 H, 9-H), 3.78 (s, 3 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 154.8 (C-4), 153.0 (C-6), 138.2 (C-2), 130.3 (C-9), 128.9 (C-8), 122.7 (C-7), 119.9 (C-5), 34.1 (C-10) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 186 (46)  $[\text{M}]^+$ , 172 (13)  $[\text{M-CH}_3+\text{H}]^+$ , 158 (100)  $[\text{M-NH}_2]^+$ , 131 (13), 117 (40), 109 (97)  $[\text{M-Ph}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 187 (100)  $[\text{M+H}]^+$ .

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon)$  = 334 nm (4.169).

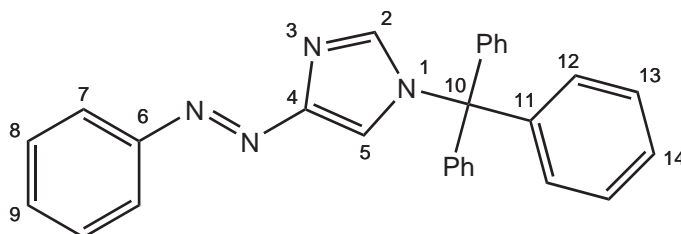
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	64.50 %	5.41 %	30.09 %
gefunden:	64.60 %	5.57 %	29.83 %

### 6.5.4 Synthese von 1-Trityl-4-phenylazoimidazol (14)

In 20.0 mL Acetonitril wurden 213 mg (1.24 mmol) 4(5)-Phenylazoimidazol (**10**), 345 mg (1.24 mmol) Tritylchlorid und 172  $\mu$ L (1.72 mmol) Triethylamin gelöst und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt der Rückstand in 20.0 mL Chloroform gelöst. Die org. Phase wurde zweimal mit je 10 mL Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak entfernt und der erhaltene Feststoff aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhielt einen orangen Feststoff.

Ausb.: 390 mg (941  $\mu$ mol, 67 %)

Smp.: 208 °C



**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3104 (w), 1491 (w), 1443 (m), 1290 (w), 1228 (w), 1184 (w), 1153 (w), 1120 (m), 1087 (w), 1037 (w), 1001(w), 866 (w), 830 (w), 760 (m), 746 (s), 703 (s), 683 (s), 658 (s), 639 (m), 524 (m), 507 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.89-7.88 (m, 2 H, 7-H), 7.59 (d,  $^4J$  = 1.4 Hz, 1 H, 5-H), 7.55 (d,  $^4J$  = 1.2 Hz, 1 H, 2-H), 7.47-7.44 (m, 2 H, 8-H), 7.42-7.36 (m, 10 H, 9-H, 13-H, 14-H), 7.22-7.20 (m, 6 H, 12-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 151.0 (C-6), 150.9 (C-4) 139.7 (C-11), 137.2 (C-2), 128.3 (C-9), 127.7 (C-12), 126.9 (C-8), 126.4 (C-14), 126.3 (C-13), 120.6 (C-7), 120.2 (C-5), 74.3 (C-10) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 414 (3)  $[\text{M}]^+$ , 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 165 (57)  $[\text{Tr-Ph}]^+$ , 141 (22), 115 (21), 111 (29).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 415 (7)  $[\text{M+H}]^+$ , 243 (54)  $[\text{Tr}]^+$ , 173 (22)  $[\text{M-Tr+H}]^+$ , 165 (100)  $[\text{Tr-Ph}]^+$ , 144 (13)  $[\text{M-Tr-N}_2]^+$ .

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon)$  = 336 nm (4.167).

<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	81.13 %	5.35 %	13.52 %
gefunden:	81.18 %	5.61 %	13.87 %



### 6.5.5 Synthese von 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (13)

Variante a)

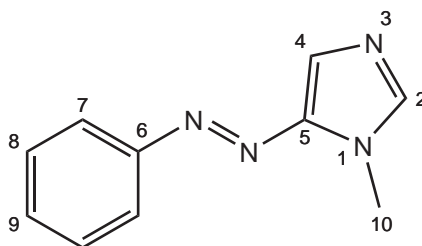
In 10 mL THF wurden 308 mg (744  $\mu$ mol) 1-Trityl-4-phenylazoimidazol (**14**) gelöst und anschließend mit 232  $\mu$ L (3.72 mmol) Methyljodid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das entstandene Öl wurde in 80%-iger Essigsäure suspendiert und 123 mg (744  $\mu$ mol) Silber(I)acetat hinzugegeben. Dann wurde für 5 min gerührt, vom Rückstand abfiltriert und dieser mit etwas Chloroform gewaschen. Die wässr. Phase wurde drei mal mit je 20 mL Chloroform extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.20$ ) gereinigt. Man erhielt ein oranges Öl.

Ausb.: 23.0 mg (124  $\mu$ mol, 16 %)

Variante b)

In 10.0 mL einer 20%-igen Kaliumhydroxid-Lösung wurden 216 mg (1.26 mmol) 4(5)-Phenylazoimidazol (**10**) gelöst und mit 120  $\mu$ L (1.26 mmol) Dimethylsulfat versetzt. Es wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend drei mal mit je 10 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.31$ ) gereinigt. Man erhielt ein oranges Öl.

Ausb.: 77.0 mg (414  $\mu$ mol, 33 %)



**IR** :  $\tilde{\nu} = 3115$  (w), 2951 (w), 1674 (w), 1585 (w), 1506 (m), 1476 (w), 1454 (m), 1401 (m), 1335 (s), 1311 (m), 1285 (s), 1224 (s), 1113 (s), 1068 (m), 891 (m), 835 (s), 788 (w), 766 (s), 660 (s), 642 (s), 593 (m), 526 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.84\text{--}7.82$  (m, 2 H, 7-H), 7.66 (s, 1 H, 2-H), 7.60 (s, 1 H, 4-H), 7.51–7.48 (m, 2 H, 8-H), 7.45 (m, 1 H, 9-H), 3.98 (s, 3 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 153.0$  (C-6), 145.3 (C-5), 140.3 (C-2), 130.7 (C9), 129.1 (C8), 123.0 (C-4), 122.4 (C-7), 32.5 (C-10) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 186 (100)  $[\text{M}]^+$ , 158 (8)  $[\text{M}-\text{N}_2]^+$ , 109 (51)  $[\text{M}-\text{Ph}]^+$ , 106 (31).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 372  $[2\text{M}]^+$ , 187  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

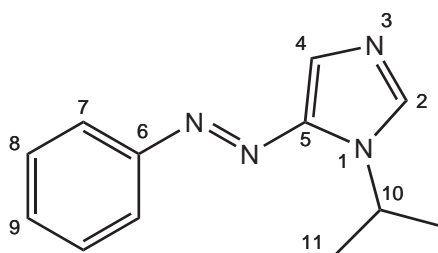
**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon) = 362 \text{ nm}$  (4.408).

<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	64.50 %	5.41 %	30.09 %
gefunden:	64.53 %	5.38 %	30.09 %

### 6.5.6 Synthese von 1-Isopropyl-5-phenylazoimidazol (15)

Zunächst wurden 200  $\mu\text{L}$  (2.00 mmol) Isopropyljodid in 20.0 mL Diethylether gelöst und mit 510 mg (2.00 mmol) Silber(I)triflat versetzt. Die Lösung wurde 0.5 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend abfiltriert. Die so entstandene Lösung aus Isopropyltriflat in Diethylether wurde unter Stickstoff-Atmosphäre zu 400 mg (965  $\mu\text{mol}$ ) 1-Trityl-4-phenylazoimidazol (**14**) in 10.00 mL trockenem Dichlormethan getropft und über Nacht bei Raumtemp gerührt. Dann wurden 20.0 mL Wasser/Aceton 1:1 hinzugegeben und für weitere 2 h gerührt. Zur besseren Phasentrennung wurde mit je 20.0 mL Dichlormethan und Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, die org. Phase abgetrennt und die wässr. Phase noch zweimal mit je 10.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Aceton,  $R_f = 0.48$ ) ergab ein orange-gelbes Öl.

Ausb.: 72.0 mg (336  $\mu\text{mol}$ , 35 %)



**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.84\text{--}7.81$  (m, 2 H, 7-H), 7.75 (s, 1 H, 2-H), 7.55 (s, 1 H, 4-H), 7.52–7.47 (m, 2 H, 8-H), 7.46–7.42 (m, 1 H, 9-H), 5.08 (sept.,  $^3J = 6.8$  Hz, 1 H, 10-H), 1.63 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 6 H, 11-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 153.1$  (C-6), 145.0 (C-5), 136.9 (C-2), 130.6 (C-9), 129.1 (C-8), 122.4 (C-7), 120.7 (C-4), 48.0 (C-10), 23.5 (C-11) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 214 (72)  $[\text{M}]^+$ , 171 (13)  $[\text{M}-i\text{Pr}]^+$ , 134 (31), 122 (100).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 257 (11), 215 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

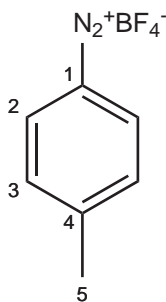
**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon) = 364$  nm (4.243).

### 6.5.7 Synthese von 4-Methyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat (16)

Es wurden ausgehend von 5.36 g (500 mmol) p-Toluidin nach der allgemeinen Arbeitsmethode A vorgegangen. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 5.92 g (287 mmol, 57 %)

Lit.: 97 %<sup>[79]</sup>



**IR** :  $\tilde{\nu} = 3102$  (w), 2290 (s), 1568 (m), 1460 (m), 1310 (m), 1024 (br), 754 (s), 664 (m), 607 (w), 453 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.60\text{--}8.46$  (m, 2 H, 2-H), 8.39–8.22 (m, 1 H, 4-H), 8.06–7.88 (m, 2 H, 3-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 143.0$  (C-4), 133.4 (C-2), 132.9 (C-3), 115.6 (C-1) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 105 (1)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]^+$ , 96 (100)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{F}]^+$ .

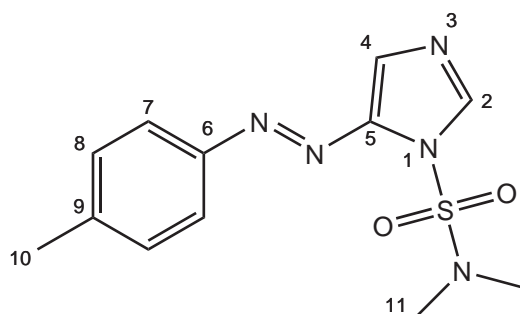
**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 96 (100)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{F}]^+$ .

**6.5.8 Synthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (17)**

Es wurde ausgehend von 1.00 g (5.71 mmol) 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) nach der allgemeinen Arbeitsmethode B vorgegangen. Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Ethylacetat = 9 : 1,  $R_f$  = 0.50) ergab einen orange-braunen Feststoff.

Ausb.: 700 mg (239 mmol, 42 %)

Smp.: 109 °C



**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3081 (w), 1602 (w), 1524 (w), 1453 (w), 1386 (m), 1279 (w), 1165 (s), 1091 (s), 971 (s), 891 (m), 833 (s), 741 (s), 720 (s), 593 (s), 530 (s), 508 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 8.12 (d,  $^4J$  = 0.7 Hz, 1 H, 2-H), 7.77-7.72 (m, 2 H, 7-H), 7.48 (d,  $^4J$  = 0.7 Hz, 1 H, 4-H), 7.33-7.28 (m, 2 H, 8-H), 2.97 (s, 6 H, 11-H), 2.44 (s, 3 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 151.0 (C-6), 145.1 (C-5), 142.6 (C-9), 140.6 (C-2), 130.0 (C-8), 123.0 (C-7), 118.5 (C-4), 38.4 (C-11), 21.6 (C-10) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 293 (64)  $[\text{M}]^+$ , 186 (43)  $[\text{M-DMS}]^+$ , 171 (15)  $[\text{M-DMS-Me}]^+$ , 130 (100)  $[\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{O}]^+$ , 103 (41).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 294 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 186 (21)  $[\text{M-DMS}]^+$ .

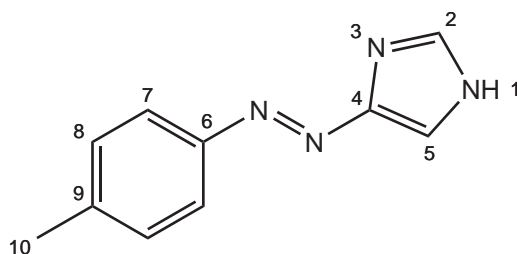
**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)$  = 361 nm (4.306).

<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
berechnet:	49.13 %	5.15 %	23.87 %	10.93 %
gefunden:	50.08 %	5.25 %	23.77 %	11.09 %

### 6.5.9 Synthese von 4(5)-(4'-Methylphenylazo)imidazol (18)

Ausgehend von 2.50 g (14.4 mmol) 1-Dimethylsulfamoylimidazol (6) nach der allgemeinen Arbeitsmethode B vorgegangen, jedoch mit folgender Änderung: Anstelle von TBAF wurde zur Entschüttung konz. Salzsäure verwendet. Dazu wurde die Rohmasse in 150 mL konz. Salzsäure gelöst und für 1.5 h bei 100 °C unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde mit 40%iger Kaliumhydroxidlösung basisch gestellt (ca. pH 10) und dreimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.22$ ) ergab einen gelben Feststoff.

Ausb.: 937 mg (5.03 mmol, 35 %)



**IR** :  $\tilde{\nu} = 3002$  (w), 2955 (w), 1602 (w), 1500 (w), 1429 (m), 1289 (w), 1231 (m), 1154 (w), 1087 (m), 1000 (m), 821 (s), 784 (s), 713 (m), 620 (s), 545 (m), 511 (s), 411 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.12$  (br s, 1 H, 1-H), 7.82 (d,  $^4J = 0.9$  Hz, 1 H, 5-H), 7.79 (d,  $^4J = 0.9$  Hz, 1 H, 2-H), 7.76-7.72 (m, 2 H, 7-H), 7.28-7.24 (m, 2 H, 8-H), 2.40 (s, 3 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 150.8$  (C-6), 141.2 (C-9), 136.1 (C-2), 129.8 (C-8), 123.1 (C-4), 122.5 (C-7), 21.5 (C-10) ppm.

Aufgrund der geringen Intensität des Signals konnte C-5 nicht ausgewertet werden.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 186 (100)  $[\text{M}]^+$ , 171 (28)  $[\text{M-Me}]^+$ , 104 (14).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 187 (100)  $[\text{M+H}]^+$ , 108 (16).

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 350$  nm (4.326).

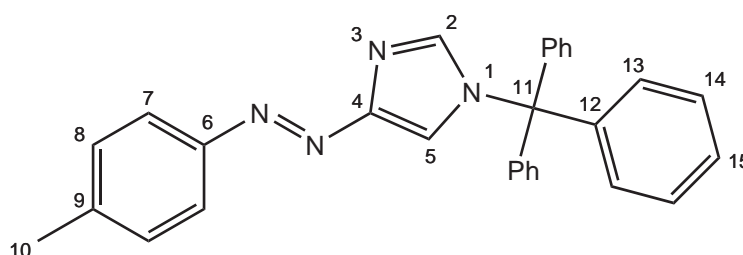
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	64.50 %	5.41 %	30.09 %
gefunden:	64.63 %	5.53 %	27.91 %

### 6.5.10 Synthese von 1-Trityl-4-(4'-methylphenylazo)imidazol (21)

Es wurden 300 mg (1.62 mmol) 4-(4'-Methylphenylazo)imidazol (**18**) in 10.0 mL Dichlormethan gelöst und mit 290  $\mu$ L Triethylamin und 500 mg (1.77 mmol) Triethylchlorid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde die org. Phase zweimal mit Wasser gewaschen und die wässr. Phasen noch einmal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethylacetat umkristallisiert und das Filtrat nochmal über Kieselgel filtriert. Man erhielt einen gelben Feststoff.

Ausb.: 660 mg (1.54 mmol, 96 %)

Smp.: 207 °C



**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3148 (w), 3027 (w), 1600 (w), 1490 (m), 1443 (m), 1289 (w), 1230 (w), 1184 (w), 1152 (w), 1121 (m), 1036 (w), 990 (w), 830 (m), 749 (s), 702 (s), 657 (s), 525 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.82-7.78 (m, 2 H, 7-H), 7.55 (d,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1 H, 5-H), 7.51 (d,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1 H, 2-H), 7.39-7.34 (m, 9 H, 14-H, 15-H), 7.27-7.23 (m, 2 H, 8-H), 7.23-7.17 (m, 6 H, 13-H), 2.40 (s, 3 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.2 (C-6), 151.2 (C-4), 141.9 (C-9), 140.8 (C-12), 139.2 (C-2), 129.8 (C-13), 129.6 (C-8), 128.4 (C-15), 128.3 (C-14), 122.7 (C-7), 121.7 (C-5), 76.2 (C-11), 14.2 (C-10) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 428 (1)  $[\text{M}]^+$ , 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 165 (47)  $[\text{Tr-Ph}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 429 (3)  $[\text{M+H}]^+$ , 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 167 (36)  $[\text{Tr-Ph+2H}]^+$ , 108 (15).

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon)$  = 340 nm (4.293).

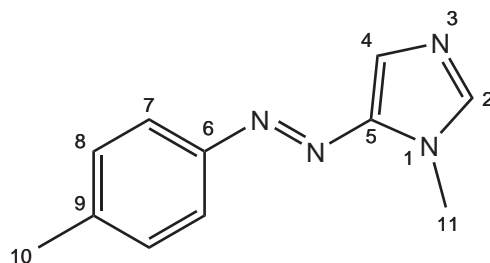
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	81.28 %	5.65 %	13.07 %
gefunden:	81.38 %	5.72 %	13.44 %

### 6.5.11 Synthese von 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (20)

Es wurden 340 mg (744  $\mu\text{mol}$ ) 1-Trityl-4-(4'-methylphenylazo)imidazol (**21**) in 10.0 mL trockenem Dichlormethan gelöst und unter Stickstoff-Atmosphäre mit 135  $\mu\text{L}$  (1.19 mmol) Methyltriflat versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 15.0 mL Wasser/Aceton 1:1 versetzt und für weitere 7 h gerührt. Es wurde mit 10.0 mL konz. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phasen wurden noch zweimal mit je 20.0 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Aceton,  $R_f = 0.47$ ) ergab einen orange-gelben Feststoff.

Ausb.: 103 mg (514  $\mu\text{mol}$ , 65 %)

Smp.: 91 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 3092$  (w), 2962 (w), 2922 (w), 2854 (w), 1599 (w), 1506 (w), 1424 (w), 1338 (m), 1260 (m), 1229 (m), 1115(s), 1016 (s), 948 (w), 891 (w), 816 (s), 797 (s), 743 (m), 711 (m), 663 (s), 649 (s), 514 (s), 409 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.76\text{--}7.71$  (m, 2 H, 7-H), 7.59 (s, 1 H, 2-H), 7.56 (s, 1 H, 4-H), 7.31-7.27 (m, 2 H, 8-H), 3.96 (s, 3 H, 11-H), 2.43 (s, 3 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 151.2$  (C-6), 145.3 (C-5), 141.2 (C-9), 140.2 (C-2), 129.8 (C-8), 122.8 (C-4), 122.3 (C-7), 32.4 (C-11), 21.5 (C-10) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 200 (100)  $[\text{M}]^+$ , 120 (13)  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]^+$ , 109 (28)  $[\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 243 (24), 201 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 366 \text{ nm}$  (4.263).

<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	65.98 %	6.04 %	27.98 %
gefunden:	64.53 %	6.25 %	25.10 %

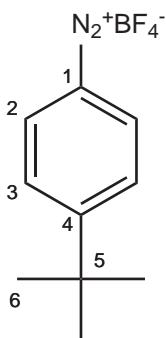


**6.5.12 Synthese von 4-*tert*-Butyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat (22)**

Es wurden ausgehend von 5.00 mL (31.2 mmol) 4-*tert*-Butylanilin nach der allgemeinen Arbeitsmethode A vorgegangen. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 4.68 g (18.9 mmol, 61 %)

Lit.: 55 %<sup>[80]</sup>



**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3102 (w), 2290 (s), 1568 (m), 1460 (m), 1310 (m), 1024 (br), 754 (s), 664 (m), 607 (w), 453 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$ -NMR** (200 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 8.60-8.46 (m, 2 H, 2-H), 8.39-8.22 (m, 1 H, 4-H), 8.06-7.88 (m, 2 H, 3-H) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 143.0 (C-4), 133.4 (C-2), 132.9 (C-3), 115.6 (C-1) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 105 (1)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]^+$ , 96 (100)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{F}]^+$ .

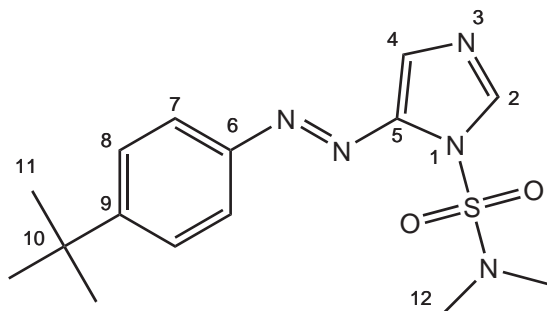
**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 96 (100)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{F}]^+$ .

### 6.5.13 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (24)

Es wurde ausgehend von 1.50 g (8.57 mmol) 1-Dimethylsulfamoylimidazol (6) nach der allgemeinen Arbeitsmethode B vorgegangen. Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Ethylacetat = 9 : 1,  $R_f$  = 0.49) ergab einen orange-roten Feststoff.

Ausb.: 1.12 g (3.34 mmol, 39 %)

Smp.: 152 °C



**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3133 (w), 2965 (w), 2870 (w), 1599 (w), 1454 (m), 1415 (m), 1387 (s), 1269 (w), 1168 (s), 1113 (m), 1088 (s), 974 (s), 893 (m), 838 (s), 784 (w), 724 (s), 640 (m), 594 (s), 576 (s), 516 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 8.12 (d,  $^4J$  = 0.8 Hz, 1 H, 2-H), 7.80-7.76 (m, 2 H, 7-H), 7.54-7.50 (m, 2 H, 8-H), 7.49 (d,  $^4J$  = 0.8 Hz, 1 H, 4-H), 2.98 (s, 6 H, 12-H), 1.37 (s, 9 H, 11-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 155.6 (C-6), 150.8 (C-9), 145.1 (C-5), 140.6 (C-2), 126.3 (C-8), 122.8 (C-7), 118.5 (C-4), 38.4 (C-12), 35.1 (C-10), 31.2 (C-11) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 335 (100)  $[\text{M}]^+$ , 228 (37)  $[\text{M-DMS+H}]^+$ , 213 (23), 171 (38)  $[\text{M-DMS-}^t\text{Bu}]^+$ , 157 (19), 143 (12), 133 (35)  $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}]^+$ , 108 (18)  $[\text{DMS}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 336 (100)  $[\text{M+H}]^+$ .

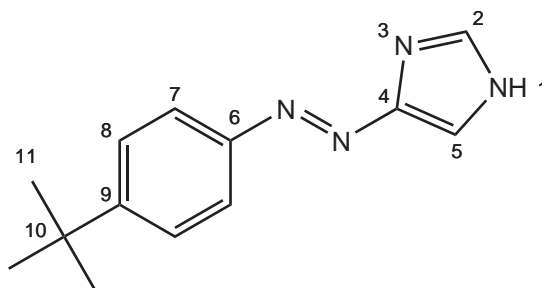
**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon)$  = 362 nm (4.221).

<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
berechnet:	53.71 %	6.31 %	20.88 %	9.56 %
gefunden:	54.36 %	6.57 %	20.45 %	9.03 %

### 6.5.14 Synthese von 4-(4'-*tert*-Butylphenylazo)imidazol (23)

Ausgehend von 1.66 g (14.4 mmol) 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) nach der allgemeinen Arbeitsmethode B vorgegangen, jedoch mit folgender Änderung: Anstelle von TBAF wurde zur Entschüttung konz. Salzsäure verwendet. Dazu wurde die Rohmasse in 150 mL konz. Salzsäure gelöst und für 1 h bei 100 °C unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde mit 40%iger Kaliumhydroxidlösung basisch gestellt (ca. pH 10) und dreimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.23$ ) ergab einen gelben Feststoff.

Ausb.: 661 mg (2.90 mmol, 31 %)



**IR** :  $\tilde{\nu} = 2955$  (m), 2901 (w), 1601 (w), 1513 (w), 1456 (m), 1432 (m), 1393 (m), 1361 (m), 1266 (m), 1176 (m), 1152 (m), 1105 (m), 999 (m), 835 (s), 789 (m), 621 (s), 597 (m), 558 (s), 531 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.33$  (br s, 1 H, 1-H), 7.82 (d,  $^4J = 1.0$  Hz, 1 H, 5-H), 7.81-7.73 (m, 3 H, 7-H, 2-H), 7.54-7.44 (m, 2 H, 8-H), 1.35 (s, 9 H, 11-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 154.3$  (C-6), 150.5 (C-9), 150.0 (C-5), 136.0 (C-2), 126.1 (C-8), 123.9 (C-4), 122.3 (C-7), 35.0 (C-10), 31.3 (C-11) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 228 (66)  $[\text{M}]^+$ , 213 (100)  $[\text{M-Me}]^+$ , 185 (13), 171 (20)  $[\text{M-}^t\text{Bu}]^+$ , 133 (11)  $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}]^+$ , 117 (11).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 229 (100)  $[\text{M+H}]^+$ , 150 (54).

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon) = 349$  nm (4.347).

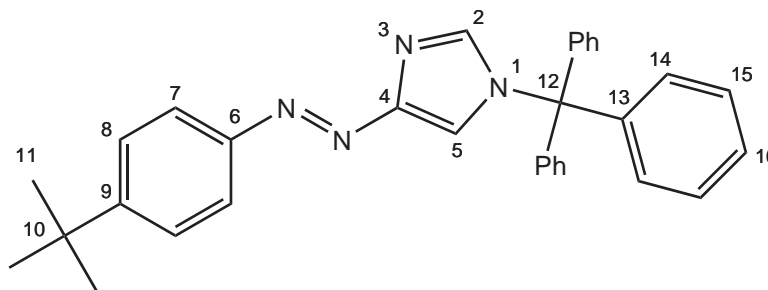
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	68.39 %	7.06 %	24.54 %
gefunden:	68.71 %	6.96 %	23.63 %

### 6.5.15 Synthese von 1-Trityl-4-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (25)

Es wurden 200 mg (876  $\mu\text{mol}$ ) 4-(4'-*tert*-Butylphenylazo)imidazol (**23**) in 20.0 mL Acetonitril gelöst und mit 120  $\mu\text{L}$  (876  $\mu\text{mol}$ ) Triethylamin und 244 mg (876  $\mu\text{mol}$ ) Tritylchlorid versetzt und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Es wurde zweimal mit je 10.0 mL Wasser gewaschen, die org. Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform,  $R_f = 0.85$ ) ergab einen gelben Feststoff.

Ausb.: 300 mg (638  $\mu\text{mol}$ , 73 %)

Smp.: 187 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 3053$  (w), 2956 (w), 1599 (w), 1533 (w), 1489 (m), 1445 (m), 1243 (w), 1114 (m), 992 (m), 837 (m), 782 (w), 744 (s), 702 (s), 680 (m), 658 (m), 638 (m), 572 (m), 492 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.87\text{--}7.82$  (m, 2 H, 7-H), 7.56 (d,  $^4J = 1.5$  Hz, 1 H, 5-H), 7.51 (d,  $^4J = 1.5$  Hz, 1 H, 2-H), 7.48–7.45 (m, 2 H, 8-H), 7.39–7.32 (m, 9 H, 15-H, 16-H), 7.23–7.18 (m, 6 H, 13-H), 1.34 (s, 9 H, 11-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 153.6$  (C-6), 153.1 (C-4), 150.8 (C-9), 141.7 (C-13), 139.0 (C-2), 129.7 (C-14), 127.9 (C-16), 127.7 (C-15), 125.7 (C-8), 122.3 (C-7), 121.6 (C-5), 76.0 (C-12), 34.8 (C-10), 31.2 (C-11) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 470 (1)  $[\text{M}]^+$ , 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 165 (41)  $[\text{Tr-Ph}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 471 (5)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 229 (10)  $[\text{M-Tr}+2\text{H}]^+$ , 167 (18)  $[\text{Tr-Ph}+2\text{H}]^+$ .

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon) = 340$  nm (4.416).

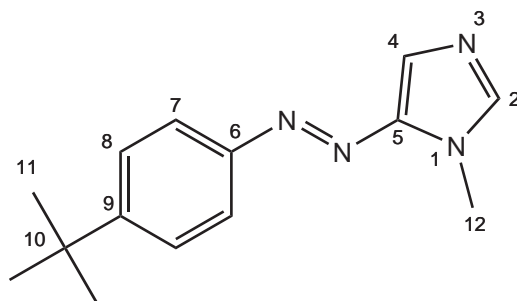
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	81.67 %	6.43 %	11.91 %
gefunden:	81.36 %	6.47 %	12.17 %

**6.5.16 Synthese von 1-Methyl-5-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (26)**

Es wurden 280 mg (595  $\mu\text{mol}$ ) 1-Trityl-4-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**25**) in 6.00 mL trockenem Dichlormethan gelöst und unter Stickstoff-Atmosphäre mit 100  $\mu\text{L}$  (893  $\mu\text{mol}$ ) Methyltriflat versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 10.0 mL Wasser/Aceton 1:1 versetzt und für weitere 3 h gerührt. Es wurde mit etwas konz. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phasen wurden noch zweimal mit je 20.0 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Aceton,  $R_f = 0.71$ ) ergab einen orange-gelben Feststoff.

Ausb.: 111 mg (458  $\mu\text{mol}$ , 77 %)

Smp.: 112 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 3105$  (w), 2955 (m), 2900 (w), 2864 (w), 1599 (w), 1521 (m), 1496 (m), 1462 (w), 1399 (m), 1362 (m), 1338 (s), 1312 (m), 1286 (m), 1224 (s), 1120 (s), 1062 (w), 1008 (m), 953 (w), 890 (m), 845 (s), 793 (m), 660 (s), 642 (s), 562 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.78\text{--}7.75$  (m, 2 H, 7-H), 7.59 (s, 1 H, 2-H), 7.56 (d,  $^3J = 0.8$  Hz, 1 H, 4-H), 7.51–7.49 (m, 2 H, 8-H), 3.96 (d,  $^4J = 0.4$  Hz, 3 H, 12-H), 1.37 (s, 9 H, 11-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 154.3$  (C-6), 151.0 (C-9), 145.4 (C-5), 140.2 (C-2), 126.0 (C-8), 122.8 (C-4), 122.1 (C-7), 35.0 (C-10), 32.4 (C-12), 31.3 (C-11) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 242 (100)  $[\text{M}]^+$ , 227 (87)  $[\text{M-Me}]^+$ , 199 (8)  $[\text{M-}^t\text{Bu}]^+$ , 133 (17)  $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}]^+$ , 109 (17)  $[\text{M-C}_{10}\text{H}_{13}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 285 (25), 243 (100)  $[\text{M+H}]^+$ .

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon) = 365$  nm (4.337).

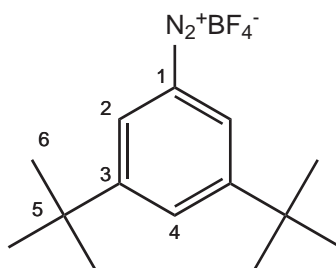
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	69.39 %	7.49 %	23.12 %
gefunden:	70.04 %	7.64 %	23.08 %

**6.5.17 Synthese von 3,5-Di-*tert*-butyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat (27)**

Es wurden 500 mg (2.43 mmol) 3,5-Di-*tert*-butylanilin (**28**) wurden in 3.00 mL Wasser suspendiert und mit 6.00 mL konz. Essigsäure in Lösung gebracht. Dann wurde bei 0 °C mit 200 mg (2.90 mmol) Natriumnitrit in 2.00 mL Wasser tropfenweise versetzt und für 10 min gerührt. Anschließend wurde mit 10.0 mL 50%iger  $\text{HBF}_4$  versetzt und nochmals für 30 min gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt und mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 570 mg (1.74 mmol, 92 %)

Lit.: k.A. %<sup>[81]</sup>



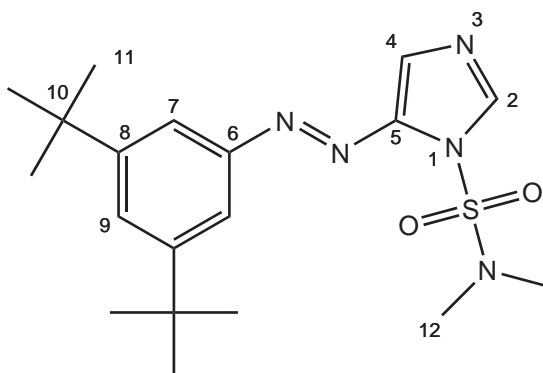
**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.50\text{--}7.49$  (m, 1 H, 4-H), 7.31 (d,  $^4J = 1.5$  Hz, 1 H, 2-H), 1.32 (s, 18 H, 6-H) ppm.

**6.5.18 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (30)**

Es wurde ausgehend von 1.00 g (5.71 mmol) 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) nach der allgemeinen Arbeitsmethode B vorgegangen. Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Ethylacetat = 19 : 1,  $R_f = 0.43$ ) ergab ein rotes Öl.

Ausb.: 900 mg (2.30 mmol, 40 %)

Smp.: 129 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 2957$  (m), 1461 (w), 1384 (m), 1363 (m), 1248 (m), 1203 (w), 1159 (s), 1131 (m), 1103 (m), 989 (m), 882 (w), 838 (m), 816 (s), 773 (m), 737 (s), 703 (m), 577 (s), 518 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 8.14$  (d,  $^4J = 0.8$  Hz, 1 H, 2-H), 7.72 (d,  $^4J = 1.8$  Hz, 2 H, 7-H), 7.58 (t,  $^4J = 1.8$  Hz, 1 H, 9-H), 7.50 (d,  $^4J = 0.8$  Hz, 1 H, 4-H), 3.02 (s, 6 H, 12-H), 1.38 (s, 18 H, 11-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 152.9$  (C-6), 152.1 (C-8), 145.1 (C-5), 140.7 (C-2), 126.1 (C-9), 118.3 (C-4), 117.6 (C-7), 38.4 (C-12), 35.1 (C-10), 31.4 (C-11) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 391 (97)  $[\text{M}]^+$ , 284 (100)  $[\text{M-DMS+H}]^+$ , 270 (35), 241 (27), 227 (50), 202 (10), 199 (14), 189 (35)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{21}]^+$ , 133 (30).

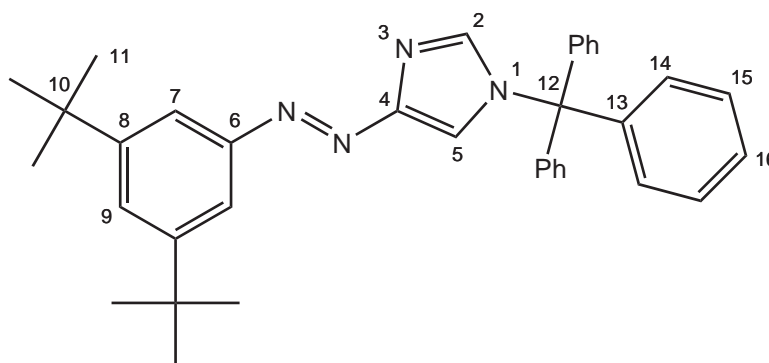
**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 392 (100)  $[\text{M+H}]^+$ , 285 (30)  $[\text{M-DMS+2H}]^+$ , 125 (11).

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon) = 370$  nm (4.070).

### 6.5.19 Synthese von 1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (32)

In 40.0 mL Ethanol wurden 900 mg (2.30 mmol) 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**30**) gelöst und für 3 h bei 50 °C erhitzt. Anschließend wurde mit 40%-iger Kaliumhydroxidlösung leicht basisch gestellt (ca. pH 10) und dreimal mit je 50.0 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit etwas ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung direkt weiter eingesetzt und in 35.0 mL Dichlormethan gelöst. Dann wurde mit 400  $\mu$ L (2.99 mmol) Triethylamin und 705 mg (2.53 mmol) Tritylchlorid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es wurde zweimal mit halbkonz. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die wässr. Phasen noch zweimal mit je 20.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.85$ ) ergab ein rotes Öl.

Ausb.: 1.00 g (1.90 mmol, 83 % über zwei Stufen)



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.76$  (d,  $^4J = 1.8$  Hz, 2 H, 7-H), 7.57 (d,  $^4J = 1.4$  Hz, 1 H, 5-H), 7.56 (s, 1 H, 2-H), 7.49 (d,  $^4J = 1.8$  Hz, 1 H, 9-H), 7.40-7.36 (m, 9 H, 15-H, 16-H), 7.22-7.19 (m, 6 H, 14-H), 1.35 (s, 18 H, 11-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 152.7$  (C-6), 151.6 (C-8), 146.9 (C-4), 141.7 (C-13), 138.9 (C-2), 129.8 (C-14), 128.4 (C-16), 127.9 (C-15), 124.8 (C-9), 121.4 (C-5), 117.3 (C-7), 82.0 (C-12), 35.1 (C-10), 31.4 (C-11) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 526 (2)  $[\text{M}]^+$ , 284 (19)  $[\text{M-Tr+H}]^+$ , 269 (10), 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 165 (31)  $[\text{Tr-Ph}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 285 (26)  $[\text{M-Tr+H}]^+$ , 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 206 (55), 167 (25)  $[\text{Tr-Ph+2H}]^+$ .

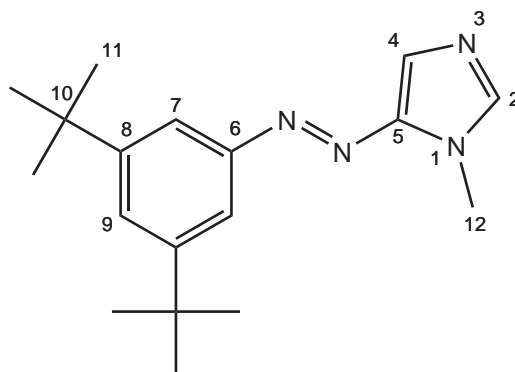


**6.5.20 Synthese von 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (33)**

Es wurde 1.00 g (1.90 mmol) 1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**32**) in 15.0 mL trockenem Dichlormethan gelöst und unter Stickstoff-Atmosphäre mit 370  $\mu$ L (2.66 mmol) Methyltriflat versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 30.0 mL Wasser/Aceton 1:2 versetzt und für weitere 3 h gerührt. Es wurde mit etwas konz. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phasen wurden noch zweimal mit je 20.0 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.40$ ) ergab einen orange-gelben Feststoff.

Ausb.: 354 mg (1.19 mmol, 62 %)

Smp.: 142 °C



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.76$  (s, 1 H, 2-H), 7.69 (d,  $^4J = 1.8$  Hz, 2 H, 7-H), 7.59 (s, 1 H, 4-H), 7.55 (t,  $^4J = 1.8$  Hz, 1 H, 9-H), 4.01 (s, 3 H, 12-H), 1.39 (s, 18 H, 11-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 152.9$  (C-6), 151.9 (C-8), 139.5 (C-2), 125.4 (C-9), 121.7 (C-4), 116.9 (C-7), 70.6 (C-10), 32.7 (C-12), 31.4 (C-11) ppm.

Auf Grund der geringen Intensität des Signals konnte C-5 nicht ausgewertet werden.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 298 (100)  $[\text{M}]^+$ , 283 (13)  $[\text{M-Me}]^+$ , 255 (19), 218 (15), 189 (15)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{21}]^+$ , 133 (14), 109 (22).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 299 (100)  $[\text{M+H}]^+$ .

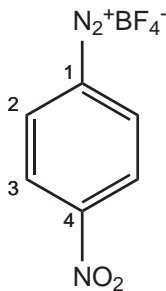
**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 363$  nm (4.242).

**6.5.21 Synthese von 4-Nitrodiazoniumbenzoltetrafluoroborat (34)**

Es wurden ausgehend von 4.00 g (29.0 mmol) 4-Nitroanilin nach der allgemeinen Arbeitsmethode A vorgegangen. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 6.46 g (27.3 mmol, 94 %)

Lit.: 96 %<sup>[80]</sup>



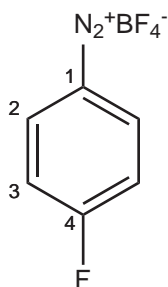
<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.84\text{--}8.72$  (m, 2 H, 2-H),  $8.72\text{--}8.58$  (m, 2 H, 3-H) ppm.

**6.5.22 Synthese von 4-Fluordiazoniumbenzoltetrafluoroborat (37)**

Es wurden ausgehend von 4.30 g (45.0 mmol) 4-Fluoranilin nach der allgemeinen Arbeitsmethode A vorgegangen. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 7.31 g (34.8 mmol, 77 %)

Lit.: 49 %<sup>[80]</sup>



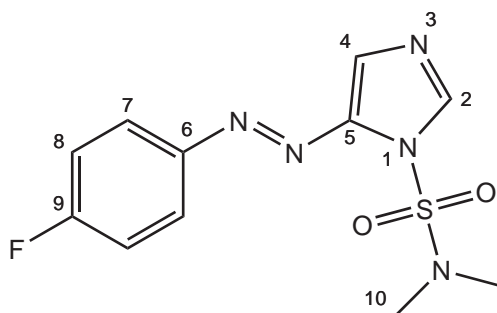
**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.72\text{-}8.50$  (m, 2 H, 2-H),  $7.78\text{-}7.55$  (m, 2 H, 3-H) ppm.

### 6.5.23 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-fluorophenylazo)imidazol (36)

Es wurde ausgehend von 2.00 g (11.4 mmol) 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) nach der allgemeinen Arbeitsmethode B vorgegangen. Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Ethylacetat = 9 : 1,  $R_f$  = 0.51) ergab einen orange-gelben Feststoff.

Ausb.: 2.01 g (6.75 mmol, 59 %)

Smp.: 98 °C



**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3142 (w), 2931 (w), 1592 (m), 1518 (w), 1501 (m), 1457 (m), 1388 (m), 1336 (m), 1226 (m), 1168 (s), 1143 (m), 1115 (m), 1091 (s), 1055 (m), 969 (s), 850 (s), 820 (s), 748 (m), 723 (s), 649 (m), 629 (m), 584 (s), 518 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 8.13 (s, 1 H, 2-H), 7.88-7.83 (m, 2 H, 7-H), 7.50 (s, 1 H, 4-H), 7.22-7.17 (m, 2 H, 8-H), 2.97 (s, 6 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 164.7 (C-9), 149.5 (C-5), 144.9 (C-6), 140.9 (C-2), 125.0 (C-7), 118.8 (C-4), 116.4 (C-8), 38.3 (C-10) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (470 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -107.52 (s, 9-F) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 297 (42)  $[\text{M}]^+$ , 190 (44)  $[\text{M-DMS}]^+$ , 134 (100), 108 (40)  $[\text{SO}_2\text{NMe}_2]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 298 (100)  $[\text{M+H}]^+$ , 123 (11).

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon)$  = 357 nm (4.214).

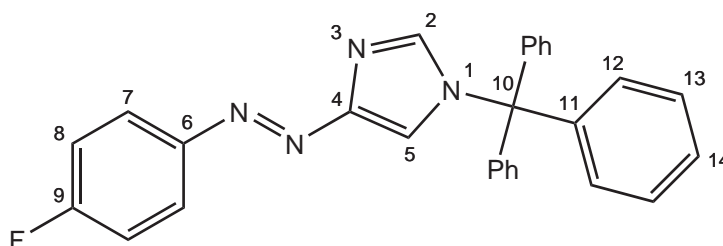
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
berechnet:	44.44 %	4.07 %	23.56 %	10.79 %
gefunden:	44.79 %	4.04 %	23.42 %	10.71 %

### 6.5.24 Synthese von 1-Trityl-4-(4'-fluorphenylazo)imidazol (39)

In 40.0 mL Ethanol wurde 1.00 g (3.36 mmol) 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-fluorphenylazo)imidazol (**36**) gelöst und mit 10.0 mL konz. Salzsäure versetzt. Es wurde für 1 h unter Rückfluss gerührt und anschließend mit 40%-iger Kaliumhydroxid-lösung leicht basisch gestellt (ca. pH 10) und dreimal mit je 50.0 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung direkt weiter eingesetzt. Es wurden 500 mg (2.63 mmol) 4-(4'-Fluorphenylazo)imidazol (**38**) in 20.0 mL Dichlormethan gelöst und mit 480  $\mu$ L (3.42 mmol) Triethylamin und 806 mg (2.89 mmol) Tritylchlorid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es wurde zweimal mit Wasser gewaschen und die wässr. Phasen noch zweimal mit je 20.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Ethylacetat = 1:1,  $R_f$  = 0.80) ergab einen gelben Feststoff.

Ausb.: 884 mg (2.04 mmol, 78 %)

Smp.: 234 °C



**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3059 (w), 1593 (m), 1492 (m), 1444 (m), 1322 (w), 1299 (m), 1222 (m), 1124 (m), 1090 (w), 1038 (w), 1001 (w), 846 (m), 749 (s), 702 (s), 658 (s), 639 (m), 528 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.92-7.88 (m, 2 H, 7-H), 7.54 (s, 1 H, 5-H), 7.52 (s, 1 H, 2-H), 7.39-7.36 (m, 9 H, 13-H, 14-H), 7.22-7.18 (m, 6 H, 12-H), 7.16-7.10 (m, 2 H, 8-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 164.0 (C-9), 153.0 (C-4), 149.6 (C-6), 141.8 (C-10), 139.3 (C-2), 129.8 (C-12), 128.4 (C-13), 128.3 (C-14), 124.5 (C-7), 122.3 (C-5), 115.8 (C-8) 76.3 (C-11) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (470 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -110.40 (s, 9-F) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 432 (1)  $[\text{M}]^+$ , 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 165 (42)  $[\text{Tr-Ph}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 433 (1)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 191 (20)  $[\text{M-Tr}+\text{H}]^+$ , 167 (31)  $[\text{Tr-Ph}+2\text{H}]^+$ .

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon)$  = 336 nm (4.246).

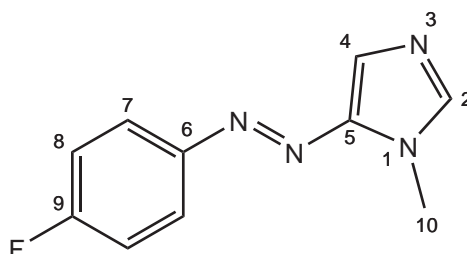
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	77.76 %	4.89 %	12.95 %
gefunden:	77.80 %	5.21 %	12.96 %

**6.5.25 Synthese von 1-Methyl-5-(4'-fluorphenylazo)imidazol (40)**

Es wurden 400 mg (925  $\mu$ mol) 1-Trityl-4-(4'-fluorphenylazo)imidazol (**39**) in 10.0 mL trockenem Dichlormethan gelöst und unter Stickstoff-Atmosphäre mit 150  $\mu$ L (1.11 mmol) Methyltriflat versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 20.0 mL Wasser/Aceton 1:1 versetzt und für weitere 3 h gerührt. Es wurde mit etwas konz. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phasen wurden noch dreimal mit je 20.0 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.30$ ) ergab einen gelben Feststoff.

Ausb.: 150 mg (735  $\mu$ mol, 79 %)

Smp.: 113 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 3089$  (w), 1588 (m), 1496 (m), 1429 (m), 1402 (w), 1345 (m), 1284 (m), 1232 (s), 1207 (s), 1170 (m), 1119 (s), 1096 (m), 1034 (m), 894 (w), 842 (s), 750 (m), 717 (m), 682 (m), 663 (s), 646 (s), 552 (m), 514 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.87\text{--}7.82$  (m, 2 H, 7-H), 7.61 (s, 1 H, 2-H), 7.57 (s, 1 H, 4-H), 7.19–7.15 (m, 2 H, 8-H), 3.96 (s, 3 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 164.1$  (C-9), 149.6 (C-6), 145.1 (C-5), 140.5 (C-2), 124.2 (C-7), 123.3 (C-4), 116.1 (C-8), 32.5 (C-10) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (470 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -109.58$  (s, 9-F) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 204 (100)  $[\text{M}]^+$ , 124 (15), 109 (39).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 205 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 362$  nm (4.230).

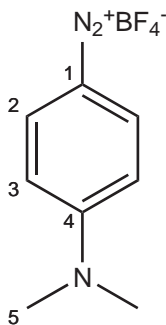
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	58.82 %	4.44 %	27.44 %
gefunden:	58.23 %	4.66 %	26.81 %

### 6.5.26 Synthese von 4-*N,N*-Dimethylaminodiazoniumbenzoltetrafluoroborat (41)

Es wurden ausgehend von 3.70 g (27.2 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminoanilin nach der allgemeinen Arbeitsmethode A vorgegangen. Man erhielt einen leicht grünen Feststoff.

Ausb.: 3.26 g (13.9 mmol, 51 %)

Lit.: k.A. %<sup>[82]</sup>



$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 8.08-7.94 (m, 2 H, 2-H), 7.00-6.89 (m, 2 H, 3-H), 3.27 (s, 6 H, 5-H) ppm.

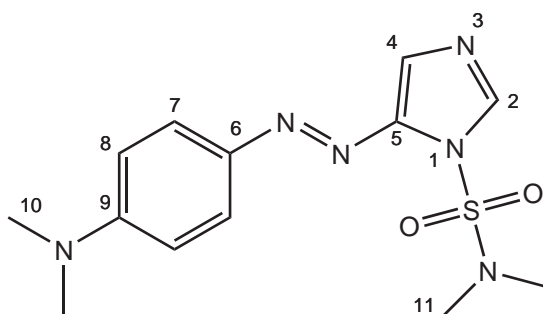


**6.5.27 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-*N,N*-dimethylaminophenylazo)imidazol (42)**

Es wurde ausgehend von 1.50 g (8.57 mmol) 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) nach der allgemeinen Arbeitsmethode B vorgegangen. Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Ethylacetat = 9 : 1,  $R_f$  = 0.34) ergab einen roten Feststoff.

Ausb.: 1.30 g (4.03 mmol, 47 %)

Smp.: 157 °C



**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3116 (w), 2901 (w), 1598 (m), 1514 (m), 1460 (w), 1432 (m), 1417 (m), 1388 (m), 1353 (m), 1272 (m), 1231 (m), 1170 (m), 1087 (s), 959 (s), 886 (m), 844 (m), 823 (s), 725 (s), 702 (m), 631 (m), 594 (s), 524 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 8.04 (d,  $^4J$  = 0.7 Hz, 1 H, 2-H), 7.80-7.77 (m, 2 H, 7-H), 7.36 (d,  $^4J$  = 0.7 Hz, 1 H, 4-H), 6.75-6.71 (m, 2 H, 8-H), 3.11 (s, 6 H, 10-H), 2.96 (s, 6 H, 11-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 152.8 (C-6), 145.6 (C-5), 144.0 (C-9), 139.2 (C-2), 125.4 (C-7), 116.9 (C-4), 111.6 (C-8), 40.3 (C-10), 38.4 (C-11) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 322 (100)  $[\text{M}]^+$ , 214 (20)  $[\text{M-DMS}]^+$ , 159 (31), 149 (21), 125 (40), 119 (25), 111 (57).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 323 (100)  $[\text{M+H}]^+$ , 216 (13)  $[\text{M-DMS+H}]^+$ , 137 (18), 122 (12), 113 (16), 107 (25).

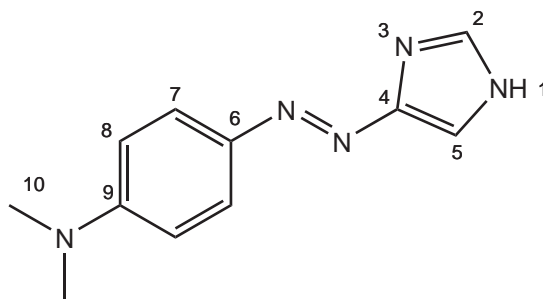
**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)$  = 455 nm (4.395).

<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
berechnet:	48.43 %	5.63 %	26.07 %	9.95 %
gefunden:	48.85 %	5.46 %	25.79 %	10.22 %

### 6.5.28 Synthese von 4-(4'-*N,N*-Dimethylaminophenylazo)imidazol (**43**)

Eine Lösung von 100 mg (310  $\mu\text{mol}$ ) 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-*N,N*-dimethylamino-phenylazo)imidazol (**42**) in 12.0 mL THF wurde mit 4.00 mL konz. Salzsäure versetzt. Es wurde für 1 h unter Rückfluss gerührt und anschließend mit 40%-iger Kaliumhydroxidlösung leicht basisch gestellt (ca. pH 10) und dreimal mit je 50.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat : Aceton = 1:1,  $R_f$  = 0.17) ergab einen roten Feststoff.

Ausb.: 33.0 mg (153  $\mu\text{mol}$ , 49 %.)



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.81-7.77 (m, 2 H, 7-H), 7.67 (d,  $^4J$  = 0.8 Hz, 1 H, 5-H), 7.64 (d,  $^4J$  = 0.8 Hz, 1 H, 2-H), 6.75-6.71 (m, 2 H, 7-H), 3.06 (s, 6 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 152.2 (C-6), 149.1 (C-5), 153.3 (C-9), 135.4 (C-4), 124.5 (C-7), 123.6 (C-2), 111.6 (C-8), 40.3 (C-10) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 215 (100)  $[\text{M}]^+$ , 149 (18)  $[\text{M-Im+H}]^+$ , 135 (69), 120 (19)  $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}]^+$ .

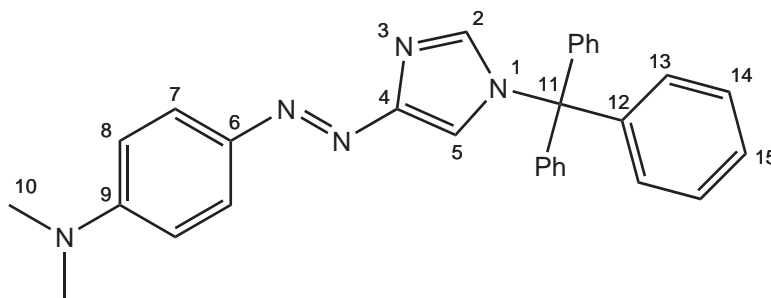
**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 216 (100)  $[\text{M+H}]^+$ , 136 (35).

### 6.5.29 Synthese von 1-Trityl-4-(4'-*N,N*-dimethylaminophenylazo)imidazol (**44**)

Es wurden 186 mg (767  $\mu\text{mol}$ ) 4-(4'-*N,N*-Dimethylaminophenylazo)imidazol (**43**) in 10.0 mL Dichlormethan gelöst und mit 140  $\mu\text{L}$  (997  $\mu\text{mol}$ ) Triethylamin und 235 mg (844  $\mu\text{mol}$ ) Tritylchlorid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es wurde zweimal mit Wasser gewaschen und die wässr. Phasen noch zweimal mit je 20.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Ethylacetat = 1:1,  $R_f$  = 0.67) ergab einen roten Feststoff.

Ausb.: 230 mg (503  $\mu\text{mol}$ , 66 %)

Smp.: 263 °C



**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 2906 (w), 1595 (s), 1511 (m), 1488 (m), 1442 (m), 1406 (w), 1361 (s), 1224 (m), 1147 (s), 1113 (m), 1035 (w), 986 (m), 942 (m), 865 (w), 823 (s), 751 (s), 704 (s), 655 (s), 526 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.86-7.84 (m, 2 H, 7-H), 7.46 (d,  $^4J$  = 1.4 Hz, 1 H, 2-H), 7.41 (d,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1 H, 5-H), 7.37-7.34 (m, 9 H, 14-H, 15-H), 7.22-7.19 (m, 6 H, 12-H), 6.73-6.70 (m, 2 H, 8-H), 3.03 (s, 6 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 153.6 (C-4), 152.0 (C-9), 143.9 (C-6), 142.0 (C-12), 138.8 (C-2), 129.8 (C-13), 128.2 (C-14), 127.9 (C-15), 124.6 (C-7), 119.2 (C-5), 111.5 (C-8), 76.0 (C-11), 40.3 (C-10) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 457 (5)  $[\text{M}]^+$ , 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 215 (10)  $[\text{M-Tr}]^+$ , 165 (41)  $[\text{Tr-Ph}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 458 (1)  $[\text{M+H}]^+$ , 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 216 (10)  $[\text{M-Tr+2H}]^+$ , 167 (18)  $[\text{Tr-Ph+2H}]^+$ , 136 (21).

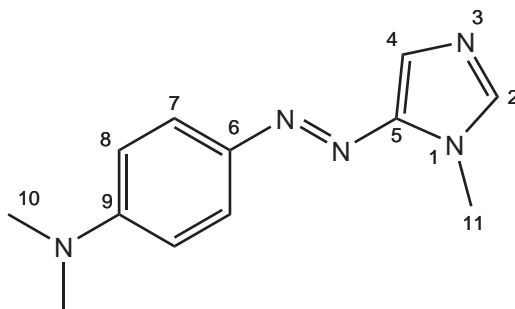
**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon)$  = 402 nm (4.146).

### 6.5.30 Synthese von 1-Methyl-5-(4'-*N,N*-dimethylaminophenylazo)imidazol (45)

Es wurden 220 mg (481  $\mu\text{mol}$ ) 1-Trityl-4-(4'-*N,N*-dimethylaminophenylazo)imidazol (44) in 5.00 mL trockenem Dichlormethan gelöst und unter Stickstoff-Atmosphäre mit 65  $\mu\text{L}$  (577  $\mu\text{mol}$ ) Methyltriflat versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 10.0 mL Wasser/Aceton 1:1 versetzt und für weitere 3 h gerührt. Es wurde mit etwas konz. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phasen wurden noch zweimal mit je 20.0 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Aceton,  $R_f = 0.52$ ) ergab einen roten Feststoff.

Ausb.: 60.0 mg (262  $\mu\text{mol}$ , 54 %)

Smp.: 126 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 3120$  (w), 2917 (m), 2820 (w), 2652 (w), 1600 (s), 1557 (m), 1506 (m), 1445 (m), 1367 (s), 1311 (m), 1278 (m), 1231 (m), 1144 (s), 1108 (s), 1069 (s), 942 (m), 892 (m), 821 (s), 796 (s), 711 (m), 669 (s), 642 (s), 529 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.80\text{--}7.76$  (m, 2 H, 7-H), 7.54 (s, 1 H, 2-H), 7.42 (d,  $^4J = 0.9$  Hz, 1 H, 4-H), 6.76–6.72 (m, 2 H, 8-H), 3.92 (s, 3 H, 11-H), 3.08 (s, 6 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 152.2$  (C-6), 145.7 (C-5), 144.1 (C-9), 138.9 (C-2), 124.4 (C-7), 119.9 (C-4), 111.6 (C-8), 40.3 (C-10), 32.0 (C-11) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 229 (100)  $[\text{M}]^+$ , 135 (20), 120 (35), 105 (10)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 230 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 136 (100), 120 (32), 109 (21).

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 440$  nm (4.339).

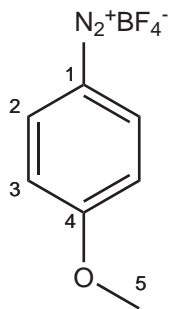
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	62.86 %	6.59 %	30.54 %
gefunden:	63.15 %	6.26 %	29.48 %

**6.5.31 Synthese von 4-Methoxydiazoniumbenzoltetrafluoroborat (51)**

Es wurden ausgehend von 5.00 g (40.6 mmol) 4-Anisidin nach der allgemeinen Arbeitsmethode A vorgegangen. Man erhielt einen leicht violetten Feststoff.

Ausb.: 6.70 g (30.2 mmol, 74 %)

Lit.: 78 %<sup>[80]</sup>



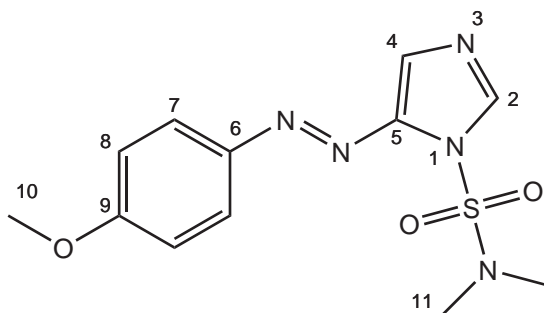
<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 8.43 (s, 2 H, 2-H), 7.36 (s, 2 H, 3-H), 4.06 (s, 3 H, 5-H) ppm.

### 6.5.32 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (52)

Es wurde ausgehend von 2.00 g (11.4 mmol) 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) nach der allgemeinen Arbeitsmethode B vorgegangen. Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Ethylacetat = 9 : 1,  $R_f$  = 0.49) ergab einen orange-roten Feststoff.

Ausb.: 2.35 g (7.60 mmol, 67 %)

Smp.: 125 °C



**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3134 (w), 2943 (w), 2838 (w), 1602 (m), 1582 (m), 1419 (m), 1454 (m), 1385 (s), 1251 (s), 1166 (s), 1138 (s), 1090 (s), 1023 (s), 972 (s), 890 (m), 841 (m), 808 (m), 723 (s), 651 (m), 634 (m), 584 (s), 551 (s), 529 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 8.09 (d,  $^4J$  = 0.8 Hz, 1 H, 2-H), 7.85-7.82 (m, 2 H, 7-H), 7.45 (d,  $^4J$  = 0.8 Hz, 1 H, 4-H), 7.02-6.98 (m, 2 H, 8-H), 3.90 (s, 3 H, 10-H), 2.97 (s, 6 H, 11-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 162.7 (C-9), 147.3 (C-6), 145.1 (C-5), 140.3 (C-2), 125.0 (C-7), 118.1 (C-4), 114.5 (C-8), 55.7 (C-10), 38.4 (C-11) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 309 (72)  $[\text{M}]^+$ , 202 (27)  $[\text{M-DMS+H}]^+$ , 146 (100), 107 (26).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 310 (100)  $[\text{M+H}]^+$ , 123 (16).

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)$  = 371 nm (4.314).

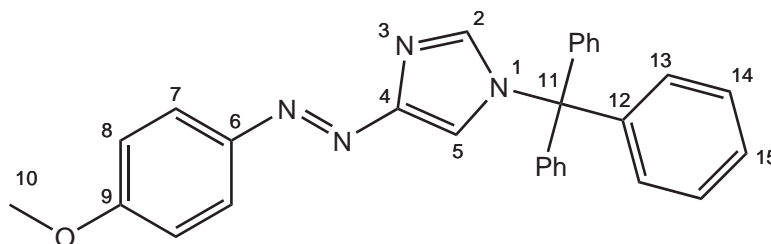
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
berechnet:	46.59 %	4.89 %	22.64 %	10.37 %
gefunden:	47.27 %	4.86 %	22.28 %	10.08 %

### 6.5.33 Synthese von 1-Trityl-4-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (54)

In 40.0 mL Ethanol wurde 1.00 g (3.23 mmol) 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**52**) gelöst und mit 10.0 mL konz. Salzsäure versetzt. Es wurde für 3 h bei 50 °C erhitzt und anschließend mit 40%-iger Kaliumhydroxidlösung leicht basisch gestellt (ca. pH 10) und dreimal mit je 50.0 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung direkt weiter eingesetzt und in 50.0 mL Dichlormethan gelöst. Dann wurde mit 600  $\mu$ L (4.20 mmol) Triethylamin und 990 mg (3.56 mmol) Tritylchlorid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es wurde zweimal mit Wasser gewaschen und die wässr. Phasen noch zweimal mit je 30.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.74$ ) ergab einen gelben Feststoff.

Ausb.: 1.30 g (2.92 mmol, 90 % über zwei Stufen)

Smp.: 190 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 3057$  (w), 2838 (w), 1597 (m), 1578 (m), 1491 (m), 1442 (m), 1298 (w), 1244 (s), 1184 (m), 1143 (m), 1119 (m), 1029 (m), 991 (m), 839 (s), 808 (m), 747 (s), 700 (s), 655 (s), 536 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.91\text{--}7.86$  (m, 2 H, 7-H), 7.50 (d,  $^4J = 1.4$  Hz, 1 H, 5-H), 7.49 (d,  $^4J = 1.3$  Hz, 1 H, 2-H), 7.39–7.36 (m, 9 H, 14-H, 15-H), 7.22–7.18 (m, 6 H, 13-H), 6.98–6.94 (m, 2 H, 8-H), 3.86 (s, 3 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 161.5$  (C-6), 153.4 (C-4), 147.4 (C-9), 141.9 (C-12), 139.1 (C-2), 129.8 (C-13), 128.3 (C-15), 128.3 (C-14), 124.4 (C-7), 121.0 (C-5), 114.1 (C-8), 76.1 (C-11), 55.5 (C-10) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 444 (1)  $[\text{M}]^+$ , 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 202 (15)  $[\text{M-Tr+H}]^+$ , 165 (42)  $[\text{Tr-Ph}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 445 (1)  $[\text{M+H}]^+$ , 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 203 (20)  $[\text{M-Tr+2H}]^+$ .

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon) = 360$  nm (4.349).

<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	78.36 %	5.44 %	12.60 %
gefunden:	78.15 %	5.77 %	12.36 %

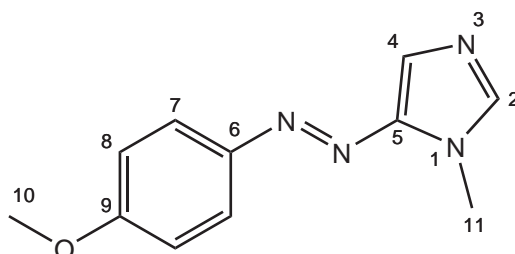


**6.5.34 Synthese von 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (55)**

Es wurden 400 mg (900  $\mu\text{mol}$ ) 1-Trityl-4-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**54**) in 10.0 mL trockenem Dichlormethan gelöst und unter Stickstoff-Atmosphäre mit 150  $\mu\text{L}$  (1.10 mmol) Methyltriflat versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 20.0 mL Wasser/Aceton 1:1 versetzt und für weitere 3 h gerührt. Es wurde mit etwas konz. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phasen wurden noch dreimal mit je 20.0 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.32$ ) ergab einen orange-gelben Feststoff.

Ausb.: 179 mg (828  $\mu\text{mol}$ , 92 %)

Smp.: 103 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 2916$  (w), 1599 (m), 1581 (m), 1525 (w), 1495 (m), 1444 (m), 1343 (m), 1240 (s), 1143 (s), 1107 (m), 909 (m), 844 (s), 812 (s), 758 (m), 699 (m), 640 (s), 559 (s), 524 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.86\text{--}7.79$  (m, 2 H, 7-H), 7.57 (s, 1 H, 2-H), 7.51 (s, 1 H, 4-H), 7.01-6.97 (m, 2 H, 8-H), 3.94 (s, 3 H, 11-H), 3.89 (s, 3 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 161.8$  (C-6), 147.4 (C-9), 145.3 (C-5), 139.8 (C-2), 124.2 (C-7), 121.8 (C-4), 114.3 (C-8), 55.6 (C-10), 32.3 (C-11) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 216 (100)  $[\text{M}]^+$ , 122 (15), 109 (16), 107 (60)  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{O}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 217 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon) = 372 \text{ nm} (4.284)$ .

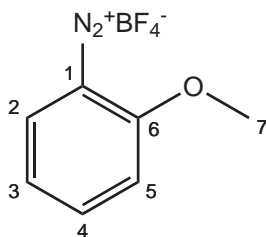
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	61.10 %	5.59 %	25.91 %
gefunden:	62.46 %	5.88 %	24.06 %

**6.5.35 Synthese von 2-Methoxydiazoniumbenzoltetrafluoroborat (56)**

Es wurden ausgehend von 4.60 mL (40.6 mmol) 2-Anisidin nach der allgemeinen Arbeitsmethode A vorgegangen. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 5.22 g (23.5 mmol, 58 %)

Lit.: k.A. %<sup>[83]</sup>



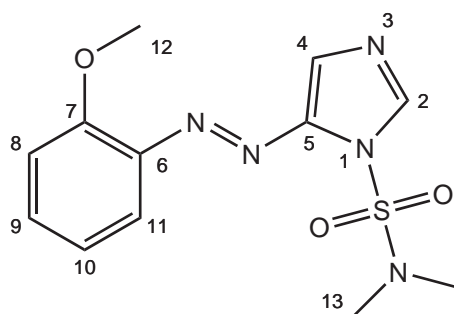
**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.25$  (s, 2 H, 2-H, 4-H), 7.64-7.30 (m, 2 H, 3-H, 5-H), 4.19 (s, 3 H, 7-H) ppm.

**6.5.36 1-Dimethylsulfamoyl-5-(2'-methoxyphenylazo)imidazol (57)**

Es wurde ausgehend von 2.00 g (11.4 mmol) 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) nach der allgemeinen Arbeitsmethode B vorgegangen. Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Ethylacetat = 1 : 1,  $R_f$  = 0.44) ergab einen orange-roten Feststoff.

Ausb.: 1.25 g (4.04 mmol, 35 %)

Smp.: 81 °C



**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3149 (w), 2931 (w), 2839 (w), 1591 (m), 1485 (m), 1375 (m), 1280 (m), 1241 (m), 1158 (s), 1117 (m), 1087 (m), 1024 (m), 975 (m), 887 (w), 833 (m), 760 (s), 724 (s), 655 (m), 635 (m), 598 (s), 563 (s), 512 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 8.12 (d,  $^4J$  = 0.8 Hz, 1 H, 2-H), 7.58 (dd,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1 H, 11-H), 7.54 (d,  $^4J$  = 0.8 Hz, 1 H, 4-H), 7.48-7.44 (m, 1 H, 9-H), 7.10 (dd,  $^3J$  = 8.4 Hz,  $^4J$  = 1.0 Hz, 1 H, 8-H), 7.02-6.98 (m, 1 H, 10-H), 4.03 (s, 3 H, 12-H), 2.95 (s, 6 H, 13-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 157.2 (C-7), 145.5 (C-5), 142.5 (C-6), 140.8 (C-2), 133.4 (C-9), 120.9 (C-10), 118.8 (C-4), 117.1 (C-11), 112.9 (C-8), 56.3 (C-12), 38.3 (C-13) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 309 (87)  $[\text{M}]^+$ , 201 (27)  $[\text{M-DMS}]^+$ , 171 (37)  $[\text{M-DMS-OMe}]^+$ , 158 (29), 146 (27), 135 (13)  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}]^+$ , 121 (100), 108 (43)  $[\text{DMS}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 310 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)$  = 377 nm (3.961).

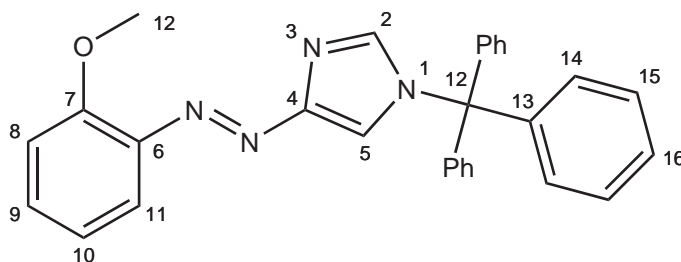
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
berechnet:	46.59 %	4.89 %	22.64 %	10.37 %
gefunden:	47.35 %	5.23 %	22.15 %	9.84 %

### 6.5.37 Synthese von 1-Trityl-4-(2'-methoxyphenylazo)imidazol (58)

In einer Mischung aus 22.5 mL Ethanol und 7.50 mL konz. Salzsäure wurden 700 mg (2.26 mmol) 1-Dimethylsulfamoyl-5-(2'-methoxyphenylazo)imidazol (**57**) gelöst und für 3 h bei 50 °C erhitzt. Anschließend wurde mit 40%-iger Kaliumhydroxidlösung leicht basisch gestellt (ca. pH 10) und dreimal mit je 50.0 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit etwas ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung direkt weiter eingesetzt und in 30.0 mL Dichlormethan gelöst. Dann wurde mit 420  $\mu$ L (3.02 mmol) Triethylamin und 720 mg (2.55 mmol) Tritylchlorid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es wurde zweimal mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die wässr. Phasen noch einmal mit 20.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.79$ ) ergab einen gelben Feststoff.

Ausb.: 833 mg (1.87 mmol, 81 % über zwei Stufen)

Smp.: 149 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 2925$  (w), 1585 (w), 1484 (m), 1447 (m), 1279 (m), 1242 (m), 1228 (m), 1164 (w), 1122 (m), 1022 (m), 940 (w), 896 (w), 866 (m), 835 (w), 739 (s), 702 (s), 655 (s), 595 (w), 578 (m), 534 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.63$  (dd,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 1 H, 11-H), 7.55 (d,  $^4J = 1.2$  Hz, 1 H, 5-H), 7.50 (d,  $^4J = 1.2$  Hz, 1 H, 2-H), 7.38-7.35 (m, 10 H, 9-H, 14-H, 17-H), 7.21-7.18 (m, 6 H, 15-H), 7.04 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 8-H), 6.95 (m, 1 H, 10-H), 3.97 (s, 3 H, 12-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 156.7$  (C-7), 153.8 (C-4), 142.4 (C-6), 141.8 (C-14), 139.3 (C-2), 129.8 (C-15), 128.4 (C-17), 128.3 (C-16), 120.6 (C-10), 120.5 (C-5), 116.8 (C-11), 112.3 (C-8), 76.2 (C-13), 55.9 (C-12) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 444 (1)  $[\text{M}]^+$ , 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 165 (50)  $[\text{Tr-Ph}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 445 (1)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 167 (40)  $[\text{Tr-Ph}+2\text{H}]^+$ .

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 357 \text{ nm } (3.947)$ .

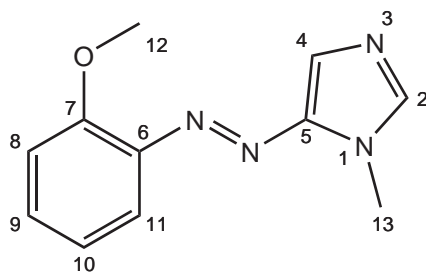
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	78.36 %	5.44 %	12.60 %
gefunden:	77.92 %	6.12 %	12.35 %

### 6.5.38 Synthese von 1-Methyl-5-(2'-methoxyphenylazo)imidazol (59)

Es wurden 575 mg (1.29 mmol) 1-Trityl-4-(2'-methoxyphenylazo)imidazol (**58**) in 10.0 mL trockenem Dichlormethan gelöst und unter Stickstoff-Atmosphäre mit 215  $\mu$ L (1.55 mmol) Methyltriflat versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 20.0 mL Wasser/Aceton 1:1 versetzt und für weitere 4 h gerührt. Es wurde mit etwas konz. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phasen wurden noch dreimal mit je 20.0 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.36$ ) ergab einen orange-gelben Feststoff.

Ausb.: 217 mg (1.00 mmol, 78 %)

Smp.: 62 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 3112$  (w), 2948 (w), 2838 (w), 1585 (m), 1484 (s), 1439 (m), 1399 (w), 1340 (m), 1307 (m), 1274 (s), 1242 (s), 1221 (s), 1158 (s), 1109 (s), 1012 (s), 945 (w), 890 (m), 817 (s), 753(s), 660 (s), 638 (s), 559 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.63$  (dd,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1 H, 11-H), 7.61 (s, 1 H, 4-H), 7.59 (s, 1 H, 2-H), 7.43-7.38 (m, 1 H, 9-H), 7.07 (dd,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^4J = 1.0$  Hz, 1 H, 8-H), 7.02-6.98 (m, 1 H, 10-H), 4.00 (s, 3 H, 12-H) 3.96 (s, 3 H, 13-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 156.7$  (C-7), 145.9 (C-5), 142.6 (C-6), 140.3 (C-2), 132.1 (C-9), 123.5 (C-4), 120.7 (C-10), 116.5 (C-11), 112.7 (C-8), 56.2 (C-12), 32.5 (C-13) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 216 (76)  $[\text{M}]^+$ , 121 (53), 109 (100).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 217 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

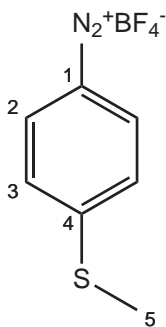
**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon) = 379$  nm (4.139).

**6.5.39 Synthese von 4-(Methylthio)diazoniumbenzoltetrafluoroborat (60)**

Es wurden ausgehend von 2.70 mL (22.0 mmol) 4-(Methylthio)anilin nach der allgemeinen Arbeitsmethode A vorgegangen. Man erhielt einen grünen Feststoff.

Ausb.: 4.94 g (20.8 mmol, 94 %)

Lit.: k.A. %<sup>[84]</sup>

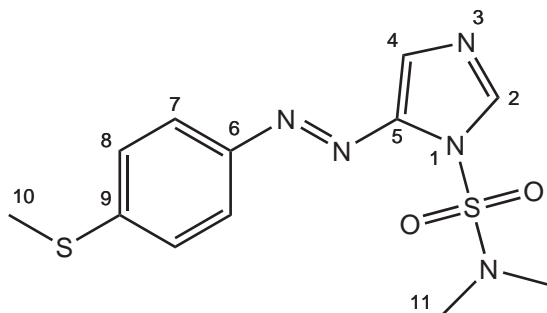


<sup>1</sup>**H-NMR** (500 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.28\text{--}8.25$  (m, 2 H, 2-H), 7.71–7.68 (m, 2 H, 3-H), 2.70 (s, 3 H, 5-H) ppm.

### 6.5.40 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-(methylthio)phenylazo)imidazol (89)

Es wurde ausgehend von 1.00 g (5.71 mmol) 1-Dimethylsulfamoylimidazol (6) nach der allgemeinen Arbeitsmethode B vorgegangen. Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Ethylacetat = 9 : 1,  $R_f$  = 0.35) ergab einen roten Feststoff.

Ausb.: 855 mg (2.62 mmol, 46 %)



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 8.12 (d,  $^4J$  = 0.6 Hz, 1 H, 2-H), 7.79-7.76 (m, 2 H, 7-H), 7.49 (d,  $^4J$  = 0.6 Hz, 1 H, 4-H), 7.34-7.30 (m, 2 H, 8-H), 2.97 (s, 6 H, 11-H), 2.55 (s, 3 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 150.2 (C-6), 145.1 (C-5), 144.3 (C-9), 140.7 (C-2), 125.9 (C-8), 123.5 (C-7), 118.5 (C-4), 38.4 (C-11), 15.1 (C-10) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 325 (87)  $[\text{M}]^+$ , 217 (26)  $[\text{M-DMS}]^+$ , 174 (61)  $[\text{M-C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{S}]^+$ , 162 (49), 142 (14), 123 (26)  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{S}]^+$ , 108 (28)  $[\text{DMS}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 326 (100)  $[\text{M+H}]^+$ , 274 (28), 219 (13)  $[\text{M-DMS+2H}]^+$ .

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)$  = 403 nm (4.201).

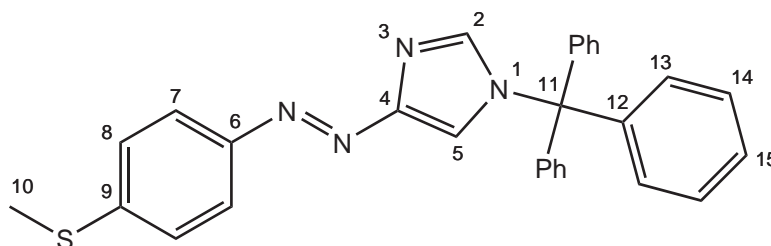


**6.5.41 Synthese von 1-Trityl-4-(4'-(methylthio)phenylazo)imidazol (61)**

In einer Mischung aus 22.5 mL Ethanol und 7.50 mL konz. Salzsäure wurden 550 mg (1.96 mmol) 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-(methylthio)phenylazo)imidazol (**89**) gelöst und für 3 h bei 50 °C erhitzt. Anschließend wurde mit 40%-iger Kaliumhydroxid-lösung leicht basisch gestellt (ca. pH 10) und dreimal mit je 50.0 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit etwas ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung direkt weiter eingesetzt und in 25.0 mL Dichlormethan gelöst. Dann wurde mit 300  $\mu$ L (2.20 mmol) Triethylamin und 520 mg (1.86 mmol) Tritylchlorid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es wurde zweimal mit halbkonz. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die wässr. Phasen noch zweimal mit je 10.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.80$ ) ergab einen gelben Feststoff.

Ausb.: 700 g (1.52 mmol, 90 % über zwei Stufen)

Smp.: 238 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 3057$  (w), 2922 (w), 1587 (w), 1489 (m), 1445 (m), 1299 (w), 1153 (m), 1119 (m), 1086 (m), 1033 (m), 1001 (m), 827 (m), 747 (s), 700 (s), 654 (m), 635 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.84\text{--}7.81$  (m, 2 H, 7-H), 7.57 (s, 1 H, 2-H), 7.55 (d,  $^4J = 1.5$  Hz, 1 H, 5-H), 7.40–7.36 (m, 9 H, 14-H, 15-H), 7.30–7.28 (m, 2 H, 8-H), 7.21–7.18 (m, 6 H, 13-H), 2.52 (s, 3 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 150.3$  (C-6), 146.9 (C-4), 142.3 (C-9), 141.6 (C-12), 139.1 (C-2), 129.8 (C-13), 128.6 (C-14), 128.4 (C-15), 127.7 (C-8), 123.2 (C-7), 121.7 (C-5), 76.3 (C-11), 15.3 (C-10) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 460 (1)  $[\text{M}]^+$ , 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 165 (31)  $[\text{Tr-Ph}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 461 (4)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 219 (18)  $[\text{M-Tr}+2\text{H}]^+$ , 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 167 (25)  $[\text{Tr-Ph}+2\text{H}]^+$ , 140 (37).

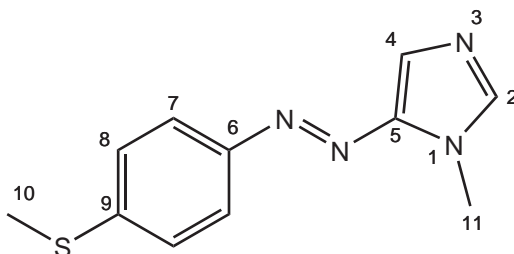
**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon) = 374$  nm (4.170).

### 6.5.42 Synthese von 1-Methyl-5-(4'-(methylthio)phenylazo)imidazol (**62**)

Es wurden 700 mg (1.52 mmol) 1-Trityl-4-(4'-(methylthio)phenylazo)imidazol (**61**) in 12.0 mL trockenem Dichlormethan gelöst und unter Stickstoff-Atmosphäre mit 250  $\mu$ L (1.82 mmol) Methyltriflat versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 25.0 mL Wasser/Aceton 1:2 versetzt und für weitere 3.5 h gerührt. Es wurde mit etwas konz. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phasen wurden noch dreimal mit je 20.0 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.34$ ) ergab einen orange-gelben Feststoff.

Ausb.: 90.0 mg (387  $\mu$ mol, 25 %)

Smp.: 87 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 3102$  (w), 2921 (w), 1581 (m), 1523 (m), 1501 (m), 1395 (m), 1339 (m), 1303 (m), 1276 (m), 1221 (m), 1110 (s), 1088 (m), 1033 (w), 958 (w), 823 (s), 793 (m), 714 (w), 661 (s), 642 (s), 536 (s), 517 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.79\text{--}7.76$  (m, 2 H, 7-H), 7.73 (s, 1 H, 2-H), 7.56 (d,  $^4J = 0.8$  Hz, 1 H, 4-H), 7.34–7.30 (m, 2 H, 8-H), 3.98 (s, 3 H, 11-H) 2.55 (s, 3 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 150.3$  (C-6), 145.3 (C-5), 142.9 (C-9), 139.8 (C-2), 126.0 (C-8), 122.9 (C-7), 121.6 (C-4), 32.5 (C-11), 15.3 (C-10) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 216 (76)  $[\text{M}]^+$ , 121 (53), 109 (100).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 217 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

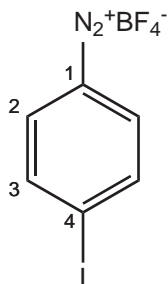
**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon) = 388$  nm (4.233).

**6.5.43 Synthese von 4-Ioddiazoniumbenzoltetrafluoroborat (47)**

Es wurden ausgehend von 9.86 g (45.0 mmol) 4-Iodanilin nach der allgemeinen Arbeitsmethode A vorgegangen. Man erhielt einen grünen Feststoff.

Ausb.: 13.2 g (41.6 mmol, 92 %)

Lit.: 82 %<sup>[85]</sup>



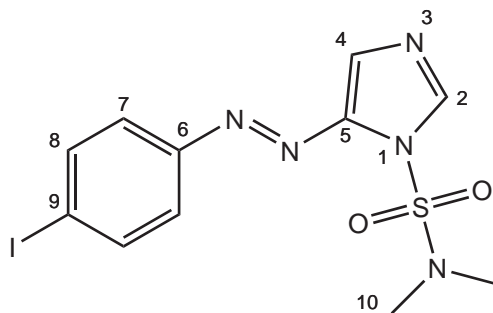
**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.36$  (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2 H, 2-H), 8.16 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2 H, 3-H) ppm.

#### 6.5.44 1-Dimethylsulfamoyl-5-(4'-iodphenylazo)imidazol (48)

Es wurde ausgehend von 2.00 g (11.4 mmol) 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) nach der allgemeinen Arbeitsmethode B vorgegangen. Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Ethylacetat = 9 : 1,  $R_f$  = 0.51) ergab einen orange-roten Feststoff.

Ausb.: 1.23 g (3.04 mmol, 27 %)

Smp.: 139 °C



**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3117 (w), 2930 (w), 1453 (m), 1384 (m), 1332 (m), 1279 (m), 1170 (s), 1111 (m), 1091 (s), 1054 (m), 970 (s), 889 (m), 825 (s), 778 (m), 725 (s), 647 (m), 629 (m), 585 (s), 562 (s), 524 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 8.15 (d,  $^4J$  = 0.8 Hz, 1 H, 2-H), 7.88-7.84 (m, 2 H, 7-H), 7.57-7.54 (m, 2 H, 8-H), 7.54 (d,  $^4J$  = 0.8 Hz, 1 H, 4-H), 2.96 (s, 6 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 152.2 (C-6), 145.0 (C-5), 141.2 (C-2), 138.6 (C-7), 124.4 (C-8), 119.3 (C-4), 98.5 (C-9), 38.3 (C-10) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 405 (100)  $[\text{M}]^+$ , 298 (49)  $[\text{M-DMS+H}]^+$ , 242 (23), 203 (31), 170 (31)  $[\text{M-DMS-I}]^+$ , 115 (34), 108 (34)  $[\text{DMS}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 406 (100)  $[\text{M+H}]^+$ .

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon)$  = 368 nm (4.221).

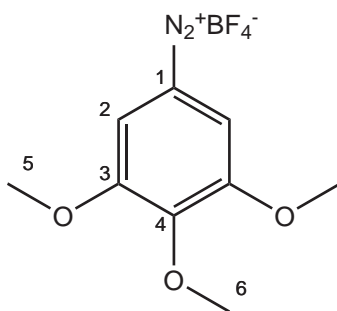
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
berechnet:	32.60 %	2.98 %	17.28 %	7.91 %
gefunden:	34.06 %	3.33 %	16.79 %	7.41 %

**6.5.45 Synthese von 3,4,5-Trimethoxydiazoniumbenzoltetrafluoroborat (77)**

Es wurden 3.00 g (16.4 mmol) 3,4,5-Trimethoxyanilin (**75**) in 50.0 mL Ethanol gelöst und mit 3.00 mL 50%iger  $\text{HBF}_4$  versetzt. Dann wurden 2.30 mL (17.2 mmol) Isopentylnitrit hinzugetropft und 15 min bei Raumtemp. und anschließend nochmal 15 min bei 0 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 4.04 g (15.1 mmol, 92 %)

Lit.: 90 %<sup>[86]</sup>



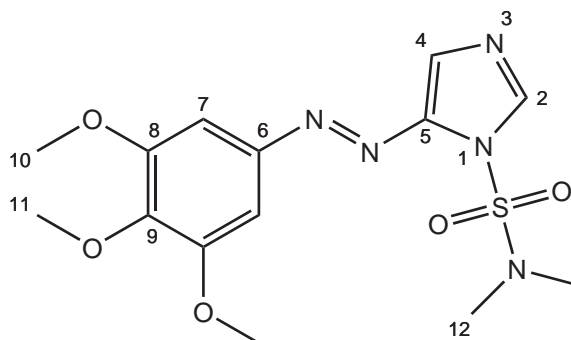
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 7.78 (s, 2 H, 2-H), 4.15 (s, 3 H, 6-H), 3.93 (s, 6 H, 5-H) ppm.

**6.5.46 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol (80)**

Es wurde ausgehend von 1.00 g (5.71 mmol) 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) nach der allgemeinen Arbeitsmethode B vorgegangen. Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Ethylacetat = 9 : 1,  $R_f = 0.29$ ) ergab einen roten Feststoff.

Ausb.: 721 mg (1.95 mmol, 34 %)

Smp.: 138 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 3119$  (w), 2946 (w), 2835 (w), 1594 (m), 1494 (m), 1461 (m), 1389 (s), 1295 (m), 1225 (m), 1174 (s), 1120 (s), 1089 (s), 1052 (m), 995 (m), 967 (s), 845 (s), 724 (s), 667 (m), 642 (m), 562 (s), 529 (m), 511 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 8.13$  (d,  $^4J = 0.8$  Hz, 1 H, 2-H), 7.49 (d,  $^4J = 0.8$  Hz, 1 H, 4-H), 7.17 (s, 2 H, 7-H), 3.94 (s, 3 H, 11-H), 3.92 (s, 6 H, 10-H), 2.98 (s, 6 H, 12-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 153.6$  (C-9), 148.8 (C-6), 144.8 (C-5), 141.4 (C-8), 140.8 (C-2), 118.5 (C-4), 100.7 (C-7), 61.1 (C-11), 56.1 (C-10), 38.3 (C-12) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 369 (100)  $[\text{M}]^+$ , 262 (9)  $[\text{M-DMS+H}]^+$ , 233 (20), 218 (23), 206 (13), 179 (12), 108 (28)  $[\text{DMS}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 370 (100)  $[\text{M+H}]^+$ .

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon) = 381$  nm (4.045).

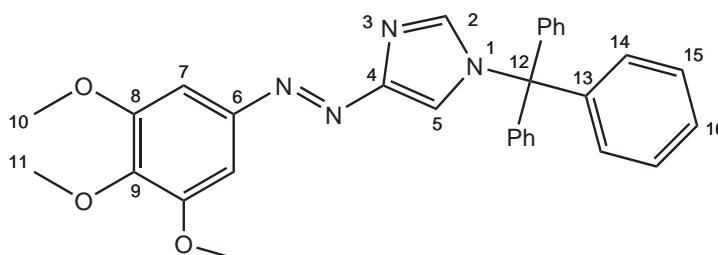
<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
berechnet:	45.52 %	5.18 %	18.96 %	8.68 %
gefunden:	44.32 %	5.45 %	18.93 %	9.66 %

**6.5.47 Synthese von 1-Trityl-4-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol (82)**

In 40.0 mL Ethanol wurden 720 mg (1.95 mmol) 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol (**80**) gelöst und für 3 h bei 50 °C erhitzt. Anschließend wurde mit 40%-iger Kaliumhydroxidlösung leicht basisch gestellt (ca. pH 10) und dreimal mit je 50.0 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit etwas ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung direkt weiter eingesetzt und in 30.0 mL Dichlormethan gelöst. Dann wurde mit 340  $\mu$ L (2.54 mmol) Triethylamin und 600 mg (2.15 mmol) Tritylchlorid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es wurde zweimal mit halbkonz. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die wässr. Phasen noch zweimal mit je 20.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.79$ ) ergab einen orange-gelben Feststoff.

Ausb.: 835 mg (1.66 mmol, 85 % über zwei Stufen)

Smp.: 82 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 2937$  (w), 1594 (m), 1493 (m), 1446 (m), 1411 (m), 1301 (m), 1219 (m), 1121 (s), 1035 (m), 998 (m), 843 (m), 746 (s), 700 (s), 658 (m), 637 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.56$  (d,  $^4J = 1.5$  Hz, 1 H, 5-H), 7.55 (d,  $^4J = 1.4$  Hz, 1 H, 2-H), 7.41-7.36 (m, 9 H, 15-H, 16-H), 7.25 (s, 2 H, 7-H), 7.23-7.19 (m, 6 H, 14-H), 3.91 (s, 3 H, 11-H), 3.91 (s, 6 H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 153.4$  (C-9), 152.8 (C-4), 148.8 (C-6), 141.7 (C-13), 140.1 (C-8), 139.1 (C-2), 129.8 (C-14), 128.4 (C-16), 128.3 (C-15), 121.5 (C-5), 100-3 (C-7), 76.3 (C-12), 61.0 (C-11), 56.1 (C-10) ppm.

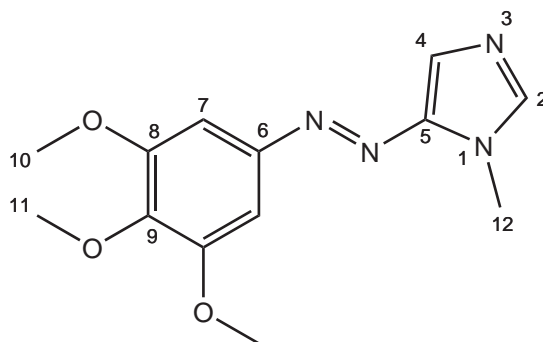
**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon) = 366$  nm (4.141).

<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	73.79 %	5.59 %	11.10 %
gefunden:	72.42 %	5.59 %	10.54 %

### 6.5.48 Synthese von 1-Methyl-5-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol (83)

Es wurden 600 mg (1.19 mmol) 1-Trityl-4-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol (**82**) in 10.0 mL trockenem Dichlormethan gelöst und unter Stickstoff-Atmosphäre mit 230  $\mu$ L (1.67 mmol) Methyltriflat versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 20.0 mL Wasser/Aceton 1:1 versetzt und für weitere 3 h gerührt. Es wurde mit etwas konz. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phasen wurden noch zweimal mit je 20.0 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.11$ ) ergab einen orange-gelben Feststoff.

Ausb.: 248 mg (898  $\mu$ mol, 76 %)



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K, Toluol- $d_8$ , Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 7.91$  (s, 1 H, 4-H), 7.22 (s, 2 H, 7-H), 6.98 (s, 1 H, 2-H), 3.85 (s, 1 H, 11-H), 3.47 (s, 6 H, 10-H), 3.11 (s, 3 H, 12-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K, Toluol- $d_8$ , Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 154.5$  (C-8), 149.5 (C-6), 145.5 (C-5), 141.8 (C-9), 140.8 (C-2), 125.0 (C-4), 100.8 (C-7), 60.5 (C-11), 55.7 (C-10), 31.7 (C-12) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 276 (100)  $[\text{M}]^+$ , 261 (38)  $[\text{M-Me}]^+$ , 243 (30), 183 (41), 165 (36), 154 (14), 138 (15), 105 (30).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 277 (100)  $[\text{m+H}]^+$ .

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 379$  nm (3.989).

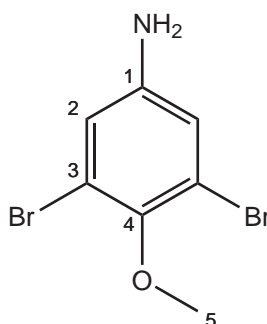


**6.5.49 Synthese von 3,5-Dibrom-4-methoxyanilin (73)**

Es wurden 10.0 g (37.5 mmol) 2,6-Dibrom-4-aminophenol (**74**) in 300 mL Aceton gelöst, 15.5 g (113 mmol) Kaliumcarbonat dazugegeben und mit 2.45 mL (39.8 mmol) Methyljodid versetzt. Dann wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Ethylacetat und Wasser aufgenommen und zur besseren Phasentrennung mit ges. Natriumchloridlösung und Natriummetasulfitlösung versetzt. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase noch dreimal mit 75.0 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden noch je einmal mit Natriummetasulfitlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan : Ethylacetat = 4:1,  $R_f = 0.38$ ) ergab einen braunen Feststoff.

Ausb.: 7.49 g (26.7 mmol, 71 %)

Lit.: 76 %<sup>[72]</sup>



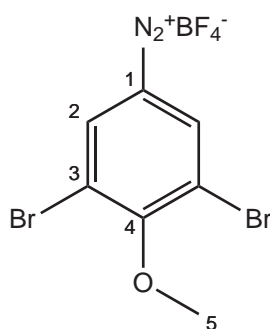
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 6.75 (s, 2 H, 2-H), 3.73 (s, 3 H, 5-H), 3.52 (br s, 2 H, NH<sub>2</sub>) ppm.

### 6.5.50 Synthese von 3,5-Dibrom-4-methoxydiazoniumbenzoltetrafluoroborat (78)

Es wurden 2.00 g (7.12 mmol) 3,5-Dibrom-4-methoxyanilin in 40.0 mL Ethanol gelöst und mit 4.00 mL 50%iger  $\text{HBF}_4$  versetzt. Dann wurden 1.00 mL (7.48 mmol) Isopentylnitrit hinzugetropft und 15 min bei Raumtemp. und anschließend nochmal 15 min bei 0 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 2.37 g (6.24 mmol, 88 %)

Lit.: k.A. %<sup>[87]</sup>

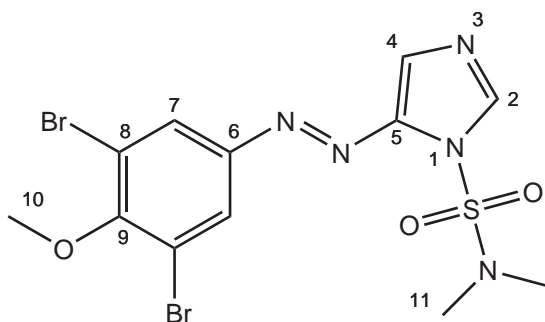


$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.70$  (s, 2 H, 2-H), 4.16 (s, 3 H, 5-H) ppm.

**6.5.51 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-dibrom-4'-methoxyphenylazo)imidazol (79)**

Es wurde ausgehend von 1.50 g (8.56 mmol) 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) nach der allgemeinen Arbeitsmethode B vorgegangen. Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Ethylacetat = 19 : 1,  $R_f$  = 0.52) ergab ein rot-braunen Feststoff.

Ausb.: 440 mg (941  $\mu$ mol, 11 %)



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 8.15 (s, 1 H, 2-H), 8.01 (s, 2 H, 7-H), 7.52 (s, 1 H, 4-H), 3.96 (s, 3 H, 10-H), 2.99 (s, 6 H, 11-H), 2.98 (s, 6 H, 12-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 156.5 (C-9), 149.8 (C-6), 144.8 (C-5), 141.6 (C-2), 127.2 (C-7), 119.8 (C-4), 119.0 (C-8), 60.9 (C-10), 38.3 (C-11) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 467 (81)  $[\text{M}]^+$ , 360 (56)  $[\text{M-DMS+H}]^+$ , 304 (28), 280 (69), 235 (19), 144 (19), 108 (100)  $[\text{DMS}]^+$ .

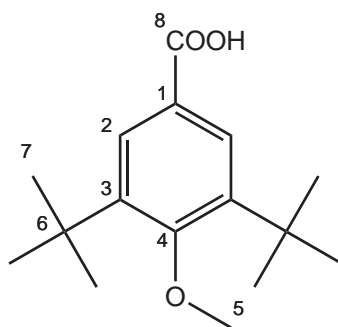
**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 468 (100)  $[\text{M+H}]^+$ .

**6.5.52 Synthese von 3,5-Di-*tert*-butyl-4-methoxybenzoesäure (68)**

Es wurden 10.0 g (39.9 mmol) 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoesäure (**67**) zusammen mit 5.60 g (100 mmol) Kaliumhydroxid und 7.40 mL (120 mmol) Methyljodid in 200 mL Aceton für 18 h bei 60 °C unter Rückfluß gerührt. Anschließend wurde die Lösung i. Vak. eingengt und mit Wasser und Ethylacetat versetzt. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase noch dreimal mit je 50.0 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Anschließend wurde mit 100 mL THF/Wasser 1:1 aufgenommen und mit 5.00 g (119 mmol) Lithiumhydroxid Monohydrat bei 60 °C für 18 h unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wurde i. Vak. eingengt und anschließend mit konz. Salzsäure angesäuert. Der erhaltene Feststoff wurde abgesaugt und aus Dichlormethan/*n*-Hexan 1:1 umkristallisiert. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 7.49 g (26.7 mmol, 71 %)

Lit.: 69 %<sup>[70]</sup>

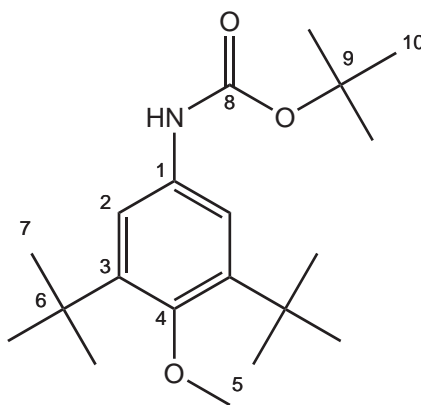


<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 8.04 (d, <sup>4</sup>*J* = 0.4 Hz, 2 H, 2-H), 3.74 (s, 3 H, 5-H), 1.47 (s, 18 H, 7-H) ppm.

**6.5.53 Synthese von****3,5-Di-*tert*-butyl-4-methoxyphenylcarbaminsäure-*tert*-butylester (69)**

Es wurden 3.00 g (11.4 mmol) 3,5-Di-*tert*-butyl-4-methoxybenzoesäure (**68**) zusammen mit 1.66 mL (11.4 mmol) Triethylamin und 2.60 mL (11.4 mmol) DPPA in 50.0 mL *tert*-Butanol gelöst und über Nacht bei 85 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde vom ausfallenden Feststoff abgesaugt und mit wenig Ethanol gewaschen. Beim Absaugen fiel aus dem Filtrat weiterer Feststoff aus, der ebenfalls abgesaugt wurde. Dies wurde so oft wiederholt bis es zu keinem weiteren Ausfall kam.

Ausb.: 2.75 g (8.20 mmol, 72 %)



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 7.21 (s, 2 H, 2-H), 6.32 (br s, 1 H, NH), 3.66 (s, 3 H, 5-H), 1.51 (s, 9 H, 10-H), 1.42 (s, 18 H, 7-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 223.7 (C-8), 155.3 (C-4), 144.1 (C-3), 123.9 (C-1), 117.5 (C-2), 80.0 (C-9), 64.2 (C-5), 35.9 (C-6), 32.0 (C-7), 28.4 (C-10) ppm.

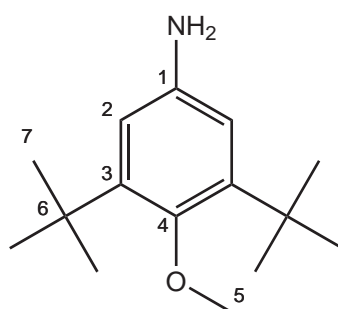
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 335 (17) [M]<sup>+</sup>, 279 (100) [M-<sup>t</sup>Bu+H]<sup>+</sup>, 264 (21), 220 (21) [C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O]<sup>+</sup>.

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 336 (18) [M+H]<sup>+</sup>, 280 (100) [M-<sup>t</sup>Bu+2H]<sup>+</sup>.

**6.5.54 Synthese von 3,5-Di-*tert*-butyl-4-methoxyanilin (63)**<sup>[68]</sup>

Es wurden 335 mg (1.00 mmol) 3,5-Di-*tert*-butyl-4-methoxyphenylcarbaminsäure-*tert*-butylester (**69**) in 6.00 mL Dichlormethan gelöst und mit 1.00 mL Trifluoressigsäure versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde 1.00 g Natriumhydroxid in 6.00 mL Wasser unter Eiskühlung dazugegeben und die Lösung mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 217 mg (923  $\mu$ mol, 92 %)

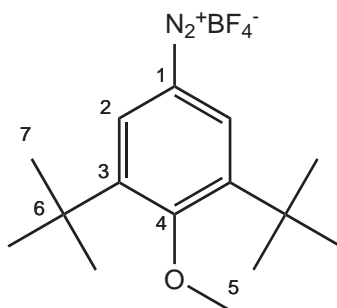


<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 6.55 (s, 2 H, 2-H), 3.57 (s, 3 H, 5-H), 3.41 (br s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 1.33 (s, 18 H, 7-H) ppm.

**6.5.55 Synthese von****3,5-Di-*tert*-butyl-4-methoxydiazoniumbenzoltetrafluoroborat (84)**

Es wurde 2.25 g (9.57 mmol) 3,5-Di-*tert*-butyl-4-methoxyanilin (**63**) in 22.5 mL Ethanol gelöst und mit 2.00 mL HBF<sub>4</sub> versetzt. Dann wurden 1.35 mL (10.1 mmol) Isopentylnitrit dazugetropft und für 15 min bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden weitere 5.00 mL HBF<sub>4</sub> dazugegeben und mit 30.0 mL Wasser versetzt. Der ausfallende Feststoff wurde abgesaugt und mit wenig Ethanol gewaschen. Man erhielt einen leicht violetten Feststoff, welcher rasch verbraucht wurde, da er sich mit der Zeit zersetzt. Daher konnte auch nur ein <sup>1</sup>H NMR-Spektrum angefertigt werden.

Ausb.: 2.07 g (6.19 mmol, 65 %)



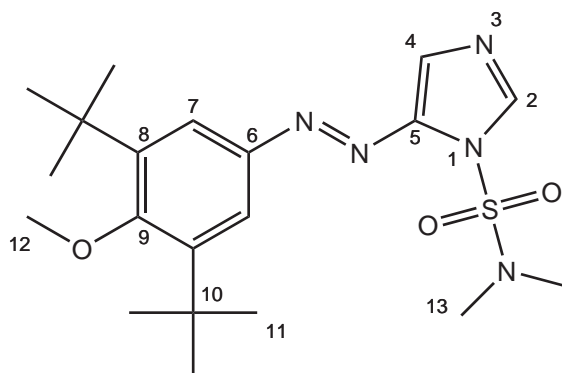
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, 300 K, CD<sub>3</sub>CN, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 8.48 (s, 2 H, 2-H), 3.47 (s, 3 H, 5-H), 1.53 (s, 18 H, 7-H) ppm.

### 6.5.56 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol (85)

Es wurde ausgehend von 1.00 g (5.71 mmol) 1-Dimethylsulfamoylimidazol (**6**) nach der allgemeinen Arbeitsmethode B vorgegangen. Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Ethylacetat = 19 : 1,  $R_f = 0.43$ ) ergab ein orange-roten Feststoff.

Ausb.: 1.40 g (3.32 mmol, 58 %)

Smp.: 114 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 3142$  (w), 2956 (m), 1455 (m), 1387 (s), 1223 (m), 1162 (s), 1093 (s), 1003 (m), 972 (m), 889 (w), 834 (w), 750 (w), 726 (s), 638 (m), 591 (s), 537 (m), 513 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 8.12$  (s, 1 H, 2-H), 7.81 (s, 2 H, 7-H), 7.46 (s, 1 H, 4-H), 3.75 (s, 3 H, 12-H), 3.01 (s, 6 H, 13-H), 1.47 (s, 18 H, 11-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 163.3$  (C-9), 148.2 (C-6), 145.2 (C-8), 145.1 (C-5), 140.3 (C-2), 121.9 (C-7), 117.8 (C-4), 64.5 (C-12), 38.4 (C-13), 36.0 (C-10), 31.9 (C-11) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 421 (100)  $[\text{M}]^+$ , 314 (30)  $[\text{M-DMS}+\text{H}]^+$ , 257 (35)  $[\text{M-DMS-}^t\text{Bu}+\text{H}]^+$ , 234 (10), 149 (14), 135 (16), 111 (18), 105 (13).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 422 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon) = 368 \text{ nm} (4.204)$ .



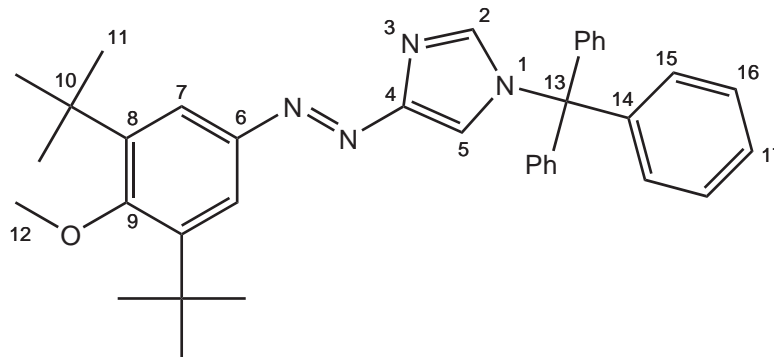
## 6.5.57 Synthese von

**1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol (86)**

In 40.0 mL Ethanol wurden 1.10 g (2.61 mmol) 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol (**85**) gelöst und für 3 h bei 50 °C erhitzt. Anschließend wurde mit 40%-iger Kaliumhydroxidlösung leicht basisch gestellt (ca. pH 10) und dreimal mit je 50.0 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit etwas ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung direkt weiter eingesetzt und in 40.0 mL Dichlormethan gelöst. Dann wurde mit 450  $\mu$ L (3.39 mmol) Triethylamin und 800 mg (2.87 mmol) Tritylchlorid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es wurde zweimal mit halbkonz. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die wässr. Phasen noch zweimal mit je 20.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform,  $R_f = 0.75$ ) ergab einen orange-gelben Feststoff.

Ausb.: 1.12 g (2.01 mmol, 77 % über zwei Stufen)

Smp.: 208 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 2956$  (w), 1491 (w), 1444 (m), 1407 (w), 1282 (w), 1218 (m), 1157 (w), 1119 (m), 1009 (m), 893 (w), 859 (w), 754 (s), 700 (s), 660 (m), 639 (m), 504 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.85$  (s, 2 H, 7-H), 7.80 (d,  $^4J = 1.6$  Hz, 1 H, 5-H), 7.52 (d,  $^4J = 1.4$  Hz, 1 H, 2-H), 7.42-7.38 (m, 9 H, 16-H, 17-H), 7.21-7.17 (m, 6 H, 15-H), 3.72 (s, 3 H, 12-H), 1.44 (s, 18 H, 11-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 162.0$  (C-9), 148.2 (C-6), 144.4 (C-8), 141.9 (C-14), 138.9 (C-2), 129.8 (C-15), 128.4 (C-16), 127.9 (C-17), 121.5 (C-7), 121.1 (C-5), 76.2 (C-13), 64.4 (C-12), 36.0 (C-10), 32.0 (C-11) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 260 (34), 243 (100)  $[\text{Tr}]^+$ , 183 (100), 165 (31)  $[\text{Tr-Ph}]^+$ , 105 (92).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 557 (4)  $[M+H]^+$ , 315 (14)  $[M-Tr+H]^+$ , 243 (100)  $[Tr]^+$ , 236 (17).

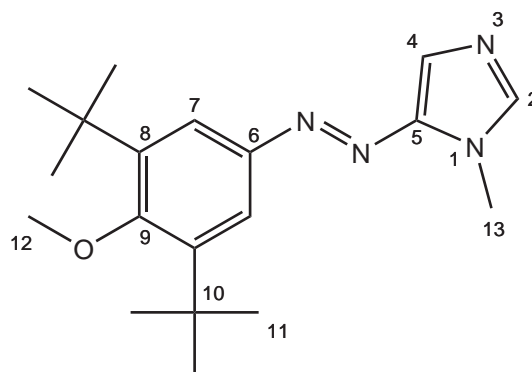
**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 344 \text{ nm (4.152)}$ .

**6.5.58 Synthese von****1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol (87)**

Es wurden 800 mg (1.44 mmol) 1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-methoxyphenylazo)-imidazol (**86**) in 10.0 mL trockenem Dichlormethan gelöst und unter Stickstoff-Atmosphäre mit 280  $\mu$ L (2.02 mmol) Methyltriflat versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 20.0 mL Wasser/Aceton 1:1 versetzt und für weitere 3 h gerührt. Es wurde mit etwas konz. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phasen wurden noch zweimal mit je 20.0 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.55$ ) ergab einen orange-gelben Feststoff.

Ausb.: 388 mg (1.18 mmol, 82 %)

Smp.: 107 °C



**IR** :  $\tilde{\nu} = 3102$  (w), 2956 (m), 1503 (m), 1405 (m), 1340 (m), 1246 (w), 1219 (s), 1169 (m), 1114 (s), 996 (m), 893 (m), 809 (m), 643 (m), 597 (m), 535 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K, Toluol- $d_8$ , Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 7.91$  (s, 1 H, 4-H), 7.22 (s, 2 H, 7-H), 6.98 (s, 1 H, 2-H), 3.85 (s, 1 H, 11-H), 3.47 (s, 6 H, 10-H), 3.11 (s, 3 H, 12-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K, Toluol- $d_8$ , Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 162.3$  (C-9), 149.3 (C-6), 145.8 (C-5), 144.8 (C-8), 140.4 (C-2), 124.0 (C-7), 121.5 (C-4), 64.3 (C-12), 36.2 (C-10), 32.0 (C-11), 31.4 (C-13) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 328 (74)  $[\text{M}]^+$ , 192 (33), 165 (35), 151 (30), 137 (40), 135 (31), 125 (50), 111 (100).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 329 (33)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 236 (100), 205 (19), 125 (15), 105 (20).

**UV/Vis** (Toluol):  $\lambda_{(\text{max})}(\lg \epsilon) = 369$  nm (4.156).

<b>EA :</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
berechnet:	69.48 %	8.59 %	17.06 %
gefunden:	69.38 %	8.61 %	16.88 %

## 7 Anhang

### 7.1 Abkürzungsverzeichnis

In dieser Arbeit wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

Abb.	Abbildung
Ausb.	Ausbeute
BOC	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
BuLi	Butyllithium
CI	chemische Ionisation
d	Tage
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
dest.	destilliertes
DMF	Dimethylformamid
DMSTCl	Dimethylhexylsilylchlorid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenionisation
et al.	et alii
Fa.	Firma
ges.	gesättigte
h	Stunden
HS	high-Spin
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarotspektroskopie
k.A.	keine Angabe
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
LS	low-Spin
MS	Massenspektrometrie
min	Minuten
NMR	Nuclear magnetic resonance
org.	organische

Ox.	Oxidation
Raumtemp.	Raumtemperatur
$R_f$	Retentionsfaktor
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	Ultraviolet / visible
verd.	verdünnt
wässr.	wässrige
Zers.	Zersetzung

## 7.2 NMR-Titrationsexperimente

Es folgen die gemessenen  $^1\text{H}$ -NMR Shifts der Pyrrolprotonen von NiTPPF<sub>20</sub> in Anwesenheit verschiedener Verhältnisse folgender Phenylazoimidazole:

- 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**)
- 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**)
- 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**20**)
- 1-Methyl-5-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**26**)
- 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**33**)
- 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**55**)
- 1-Methyl-5-(3',4',5',-trimethoxyphenylazo)imidazol (**83**)
- 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol (**87**)

Es wurden dabei sowohl das *trans*-Isomer als auch das *cis*-Isomer vermessen.

**Tab. 7.1:**  $^1\text{H}$ -NMR Shifts des Pyrrolprotons von  $\text{NiTPPF}_{20}$  in Anwesenheit verschiedener Verhältnisse von 1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol (**9**).

<i>trans</i> -Isomer	288 K	298 K	308 K	318 K
2:1	9.11	8.96	8.88	8.80
4:1	9.67	9.30	9.13	8.98
6:1	10.26	9.65	9.38	9.16
8:1	11.08	10.13	9.73	9.41
10:1	12.04	10.70	10.13	9.68
15:1	14.65	12.23	11.22	10.41
20:1	17.56	14.04	12.47	11.23
25:1	20.50	15.85	13.79	12.10
30:1	23.62	17.85	15.23	13.09
35:1	26.34	19.71	16.65	14.05
40:1	28.79	21.57	18.05	15.04
45:1	30.93	23.23	19.42	16.03
50:1	33.40	25.33	21.28	17.24
60:1	37.00	28.56	23.82	19.27
70:1	40.03	31.40	26.26	21.21
80:1	42.26	33.94	28.66	23.25
90:1	44.04	35.80	30.52	24.99
100:1	45.80	37.90	32.67	26.85
125:1	48.21	41.37	36.48	30.51
150:1	49.35	43.77	39.27	33.41
<i>cis</i> -Isomer	(cis-Anteil in Klammern)			
2:1	8.73 (89.5 %)	8.70 (86.9 %)	8.67 (88.2 %)	8.76 (92.1 %)
4:1	8.90 (78.3 %)	8.77 (91.6 %)	8.74 (89.9 %)	8.89 (95.9 %)
6:1	8.91 (95.4 %)	8.86 (91.6 %)	8.81 (88.2 %)	9.04 (94.2 %)
8:1	9.05 (94.9 %)	8.95 (93.8 %)	8.89 (91.5 %)	9.29 (90.4 %)
10:1	9.24 (92.2 %)	9.07 (92.8 %)	8.97 (92.8 %)	9.43 (94.9 %)
15:1	9.61 (94.0 %)	9.36 (94.1 %)	9.19 (93.5 %)	10.22 (89.4 %)
20:1	10.11 (92.9 %)	9.77 (90.6 %)	9.46 (92.4 %)	10.99 (89.8 %)
25:1	10.53 (94.9 %)	10.04 (94.1 %)	9.73 (92.7 %)	13.46 (71.2 %)
30:1	11.04 (95.5 %)	10.59 (91.0 %)	10.17 (88.5 %)	12.88 (89.5 %)
35:1	11.61 (95.5 %)	11.05 (90.8 %)	10.57 (86.8 %)	15.42 (77.9 %)
40:1	12.36 (93.6 %)	11.41 (92.3 %)	10.74 (91.2 %)	15.24 (86.9 %)
45:1	12.94 (94.0 %)	12.18 (87.7 %)	11.24 (87.7 %)	16.78 (83.8 %)
50:1	13.72 (93.8 %)	12.38 (93.0 %)	11.70 (87.6 %)	16.31 (92.9 %)
60:1	15.58 (91.1 %)	13.77 (89.7 %)	12.73 (85.1 %)	20.09 (86.2 %)
70:1	16.66 (93.3 %)	14.76 (90.9 %)	13.65 (85.2 %)	24.85 (80.9 %)
80:1	19.06 (89.4 %)	17.15 (83.6 %)	14.47 (86.4 %)	22.72 (92.3 %)
90:1	19.94 (91.6 %)	17.67 (87.4 %)	15.13 (88.0 %)	28.34 (84.8 %)
100:1	24.99 (78.8 %)	18.73 (89.4 %)	16.48 (85.9 %)	26.32 (95.6 %)
125:1	25.68 (90.1 %)	22.47 (85.3 %)	20.87 (74.3 %)	30.39 (93.0 %)
150:1	30.97 (82.9 %)	24.48 (88.5 %)	23.20 (74.9 %)	38.79 (73.1 %)

**Tab. 7.2:**  $^1\text{H}$ -NMR Shifts des Pyrrolprotons von  $\text{NiTPPF}_{20}$  in Anwesenheit verschiedener Verhältnisse von 1-Methyl-5-phenylazoimidazol (**13**).

<i>trans</i> -Isomer	298 K	308 K	318 K	328 K
2:1	15.41	13.33	11.70	10.66
4:1	20.86	17.51	14.45	12.48
6:1	26.89	22.31	17.78	14.81
8:1	31.85	26.25	20.68	16.90
10:1	35.42	29.63	23.38	18.74
12:1	38.87	33.15	26.27	21.01
15:1	42.27	36.48	29.45	23.60
18:1	44.75	39.29	32.37	26.25
20:1	46.02	41.04	34.05	27.88
25:1	48.00	43.74	37.46	31.25
30:1	49.54	45.70	40.25	33.79
35:1	50.43	46.96	41.72	35.80
40:1	51.06	48.04	43.45	38.11
45:1	51.43	48.60	44.35	39.24
50:1	51.79	49.24	45.33	40.46
60:1	52.24	49.99	46.58	42.50
70:1	52.54	50.39	47.39	43.53
80:1	52.73	50.88	48.01	44.46
90:1	52.84	51.02	48.39	45.33
100:1	53.00	51.19	48.70	45.70
<i>cis</i> -Isomer	(cis-Anteil in Klammern)			
2:1	10.70 (98.4 %)	10.12 (97.7 %)	9.74 (96.5 %)	9.54 (91.3 %)
4:1	12.67 (98.4 %)	11.53 (97.8 %)	10.76 (97.4 %)	10.24 (96.0 %)
6:1	15.15 (98.7 %)	13.30 (97.9 %)	12.07 (97.3 %)	11.21 (96.1 %)
8:1	17.51 (98.6 %)	15.01 (98.1 %)	13.30 (97.5 %)	12.14 (96.3 %)
10:1	19.88 (98.5 %)	16.73 (98.0 %)	14.62 (97.1 %)	13.10 (96.2 %)
12:1	22.48 (98.5 %)	18.76 (98.0 %)	16.03 (97.7 %)	14.29 (95.8 %)
15:1	25.70 (98.6 %)	21.24 (97.9 %)	17.98 (97.6 %)	15.68 (96.4 %)
18:1	28.74 (98.4 %)	23.73 (97.8 %)	19.93 (97.5 %)	17.19 (96.5 %)
20:1	30.67 (98.4 %)	25.38 (97.9 %)	21.26 (97.6 %)	18.30 (96.1 %)
25:1	34.57 (98.2 %)	28.82 (97.7 %)	24.21 (97.5 %)	20.65 (96.6 %)
30:1	37.75 (98.3 %)	32.09 (97.8 %)	27.08 (97.4 %)	23.07 (96.3 %)
35:1	40.26 (98.1 %)	34.68 (97.4 %)	29.44 (97.4 %)	25.20 (96.1 %)
40:1	42.29 (98.2 %)	36.79 (97.8 %)	31.66 (97.4 %)	27.15 (96.3 %)
45:1	43.72 (98.2 %)	38.43 (97.9 %)	33.32 (97.5 %)	28.83 (96.2 %)
50:1	44.91 (98.2 %)	40.01 (98.0 %)	34.97 (97.5 %)	30.40 (96.3 %)
60:1	46.97 (98.2 %)	42.44 (97.9 %)	37.70 (97.5 %)	33.26 (96.1 %)
70:1	48.24 (98.1 %)	44.17 (97.8 %)	39.83 (97.3 %)	35.47 (96.2 %)
80:1	49.12 (98.1 %)	45.45 (97.8 %)	41.32 (97.4 %)	37.24 (96.1 %)
90:1	49.88 (98.0 %)	46.42 (98.0 %)	42.60 (97.3 %)	38.69 (96.1 %)
100:1	50.42 (98.0 %)	47.18 (97.7 %)	43.63 (97.2 %)	39.89 (96.0 %)



**Tab. 7.3:**  $^1\text{H}$ -NMR Shifts des Pyrrolprotons von  $\text{NiTPPF}_{20}$  in Anwesenheit verschiedener Verhältnisse von 1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol (**20**).

<i>trans</i> -Isomer	298 K	308 K	318 K	328 K
1:1	12.58	11.52	10.62	10.02
4:1	23.09	19.38	16.13	14.37
6:1	28.58	23.87	19.42	16.80
8:1	33.64	28.28	22.92	19.64
10:1	37.64	32.00	26.03	22.17
12:1	40.52	34.89	28.63	24.37
15:1	43.79	38.57	32.34	27.82
18:1	45.54	40.68	34.59	29.86
20:1	46.75	42.29	36.42	31.68
25:1	48.67	44.75	39.43	34.89
30:1	50.00	46.59	41.80	37.57
35:1	50.74	47.71	43.39	39.40
40:1	51.30	48.48	44.50	40.85
45:1	51.75	49.23	45.68	42.31
50:1	52.00	49.59	46.22	42.92
60:1	52.49	50.44	47.50	44.68
70:1	52.76	50.83	48.13	45.61
80:1	52.95	51.17	48.69	46.34
90:1	53.13	51.39	49.06	46.84
100:1	53.16	51.52	49.29	47.26
<i>cis</i> -Isomer	(cis-Anteil in Klammern)			
1:1	9.82 (95.8 %)	9.55 (93.0 %)	9.34 (91.1 %)	9.25 (86.1 %)
4:1	13.00 (97.7 %)	11.76 (97.4 %)	11.01 (96.2 %)	10.67 (92.1 %)
6:1	15.01 (98.1 %)	13.28 (97.1 %)	12.14 (95.9 %)	11.47 (94.4 %)
8:1	17.37 (98.8 %)	15.01 (97.5 %)	13.39 (96.4 %)	12.48 (95.0 %)
10:1	19.75 (98.3 %)	16.74 (97.7 %)	14.68 (96.6 %)	13.51 (95.4 %)
12:1	21.93 (98.2 %)	18.40 (97.8 %)	15.93 (96.7 %)	14.53 (95.4 %)
15:1	25.29 (98.3 %)	21.02 (97.8 %)	17.92 (96.9 %)	16.23 (95.0 %)
18:1	27.65 (98.2 %)	22.94 (97.8 %)	19.45 (96.8 %)	17.44 (95.3 %)
20:1	29.65 (98.4 %)	24.68 (97.5 %)	20.81 (96.8 %)	18.53 (95.5 %)
25:1	33.48 (98.3 %)	27.90 (97.8 %)	23.56 (96.8 %)	20.84 (95.7 %)
30:1	36.81 (98.3 %)	31.05 (97.9 %)	26.40 (96.6 %)	23.33 (95.4 %)
35:1	39.24 (98.1 %)	33.52 (97.7 %)	28.55 (96.7 %)	25.38 (95.1 %)
40:1	41.21 (98.1 %)	35.64 (97.6 %)	30.57 (96.8 %)	27.11 (95.6 %)
45:1	43.10 (98.0 %)	37.75 (97.5 %)	32.66 (96.8 %)	29.16 (95.4 %)
50:1	44.26 (97.8 %)	39.08 (97.4 %)	34.00 (96.7 %)	30.40 (95.5 %)
60:1	46.81 (97.1 %)	42.00 (97.0 %)	37.13 (96.5 %)	33.70 (94.7 %)
70:1	48.03 (97.0 %)	43.63 (96.9 %)	39.01 (96.5 %)	35.64 (94.9 %)
80:1	49.36 (96.0 %)	45.33 (96.1 %)	40.85 (96.1 %)	37.60 (94.6 %)
90:1	50.14 (95.7 %)	46.32 (96.1 %)	42.21 (96.1 %)	39.00 (94.9 %)
100:1	50.56 (95.9 %)	47.00 (96.3 %)	43.27 (95.5 %)	40.22 (94.3 %)

**Tab. 7.4:**  $^1\text{H}$ -NMR Shifts des Pyrrolprotons von  $\text{NiTPPF}_{20}$  in Anwesenheit verschiedener Verhältnisse von 1-Methyl-5-(4'-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**26**).

<i>trans</i> -Isomer	298 K	308 K	318 K	328 K
2:1	15.08	12.85	11.15	10.40
4:1	22.67	18.39	14.68	12.71
6:1	27.76	22.26	17.28	14.56
8:1	32.17	25.97	20.04	16.60
10:1	36.08	29.63	23.03	18.75
12:1	39.61	33.28	26.18	21.20
15:1	42.78	36.75	29.69	24.23
18:1	44.82	39.14	32.16	26.25
20:1	46.21	41.04	34.23	28.18
25:1	48.27	44.00	37.70	31.64
30:1	49.64	45.73	40.01	34.29
35:1	50.45	47.07	41.93	36.50
40:1	51.07	47.98	43.33	38.16
45:1	51.52	48.72	44.52	39.69
50:1	51.85	49.23	45.29	40.81
60:1	52.28	50.01	46.60	42.61
70:1	52.60	50.48	47.46	43.85
80:1	52.84	50.85	48.09	44.78
90:1	53.01	51.17	48.60	45.61
100:1	53.14	51.32	48.93	46.12
<i>cis</i> -Isomer	(cis-Anteil in Klammern)			
2:1	9.27 (98.6 %)	9.11 (97.7 %)	9.00 (96.5 %)	8.97 (92.8 %)
4:1	10.14 (98.3 %)	9.77 (98.0 %)	9.53 (97.2 %)	9.40 (95.3 %)
6:1	10.83 (98.3 %)	10.30 (98.2 %)	9.95 (97.5 %)	9.75 (95.8 %)
8:1	11.58 (98.6 %)	10.86 (98.0 %)	10.39 (97.4 %)	10.14 (95.7 %)
10:1	12.42 (98.5 %)	11.49 (98.1 %)	10.90 (97.4 %)	10.55 (95.8 %)
12:1	13.46 (98.6 %)	12.29 (98.0 %)	11.49 (97.5 %)	11.08 (95.7 %)
15:1	14.75 (98.5 %)	13.28 (97.8 %)	12.27 (97.5 %)	11.73 (95.7 %)
18:1	15.98 (98.4 %)	14.21 (97.9 %)	12.95 (97.6 %)	12.32 (95.8 %)
20:1	17.03 (98.6 %)	15.35 (97.5 %)	13.61 (97.5 %)	12.95 (95.5 %)
25:1	19.28 (98.6 %)	16.75 (98.1 %)	15.03 (97.4 %)	14.00 (95.9 %)
30:1	21.29 (98.6 %)	18.32 (98.2 %)	16.30 (97.4 %)	15.06 (95.8 %)
35:1	23.50 (98.6 %)	20.07 (98.1 %)	17.76 (97.3 %)	16.26 (95.7 %)
40:1	25.47 (98.6 %)	21.71 (98.1 %)	19.30 (97.0 %)	17.38 (95.7 %)
45:1	27.31 (98.5 %)	23.24 (98.0 %)	20.66 (96.9 %)	18.64 (95.3 %)
50:1	29.04 (98.5 %)	24.66 (98.1 %)	21.68 (97.1 %)	20.10 (94.6 %)
60:1	33.09 (97.6 %)	27.57 (97.8 %)	24.01 (97.2 %)	21.61 (95.6 %)
70:1	35.33 (97.8 %)	29.94 (97.7 %)	26.59 (96.5 %)	23.51 (95.4 %)
80:1	37.59 (97.6 %)	32.09 (97.6 %)	29.09 (95.9 %)	25.68 (94.9 %)
90:1	40.10 (97.0 %)	34.50 (97.1 %)	31.46 (95.3 %)	28.62 (93.1 %)
100:1	41.54 (96.9 %)	35.91 (97.2 %)	32.30 (96.0 %)	29.59 (93.7 %)

**Tab. 7.5:**  $^1\text{H}$ -NMR Shifts des Pyrrolprotons von  $\text{NiTPPF}_{20}$  in Anwesenheit verschiedener Verhältnisse von 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**33**).

<i>trans</i> -Isomer	298 K	308 K	318 K	328 K
2:1	15.03	13.82	12.18	11.12
4:1	22.31	19.20	15.91	13.70
6:1	28.15	23.77	19.34	16.25
8:1	32.57	27.65	22.41	18.55
10:1	36.83	31.67	25.61	21.05
12:1	39.86	34.56	28.33	23.26
15:1	43.05	37.99	31.68	26.15
18:1	45.20	40.63	34.38	28.64
20:1	46.42	41.91	35.90	30.16
25:1	48.56	44.66	39.22	33.67
30:1	49.82	46.38	41.43	36.08
35:1	50.77	47.75	43.41	38.41
40:1	51.24	48.49	44.45	39.87
45:1	51.68	49.18	45.48	41.19
50:1	51.98	49.63	46.16	42.07
60:1	52.44	50.26	47.18	43.63
70:1	52.71	50.76	48.02	44.91
80:1	52.91	51.04	48.48	45.59
90:1	53.09	51.37	49.03	46.33
100:1	53.17	51.46	49.27	46.70
<i>cis</i> -Isomer	(cis-Anteil in Klammern)			
2:1	9.10 (98.9 %)	9.00 (97.3 %)	9.00 (94.5 %)	9.01 (90.6 %)
4:1	9.52 (96.8 %)	9.24 (97.7 %)	9.13 (97.6 %)	9.05 (96.5 %)
6:1	9.78 (99.1 %)	9.49 (98.1 %)	9.33 (97.6 %)	9.22 (96.8 %)
8:1	10.14 (99.0 %)	9.75 (98.1 %)	9.54 (97.5 %)	9.38 (96.8 %)
10:1	10.53 (99.1 %)	10.07 (98.1 %)	9.76 (97.7 %)	9.54 (97.1 %)
12:1	10.94 (99.1 %)	10.36 (98.0 %)	9.99 (97.7 %)	9.74 (97.1 %)
15:1	11.53 (99.1 %)	10.82 (98.1 %)	10.38 (97.5 %)	10.07 (96.7 %)
18:1	12.15 (99.1 %)	11.29 (97.9 %)	10.75 (97.4 %)	10.34 (96.7 %)
20:1	12.56 (99.2 %)	11.62 (97.9 %)	11.03 (97.4 %)	10.58 (96.6 %)
25:1	13.65 (99.0 %)	12.42 (98.0 %)	11.61 (97.5 %)	11.08 (96.7 %)
30:1	14.80 (99.2 %)	13.26 (98.0 %)	12.29 (97.4 %)	11.72 (96.5 %)
35:1	16.37 (99.1 %)	14.38 (98.0 %)	13.12 (97.3 %)	12.47 (96.1 %)
40:1	17.96 (98.8 %)	15.31 (97.6 %)	13.93 (97.0 %)	12.95 (96.2 %)
45:1	18.43 (99.2 %)	16.05 (97.8 %)	14.81 (96.8 %)	13.26 (96.6 %)
50:1	19.56 (99.1 %)	16.96 (97.7 %)	16.34 (95.9 %)	13.95 (96.3 %)
60:1	22.28 (99.0 %)	19.44 (96.9 %)	17.41 (96.2 %)	15.35 (95.8 %)
70:1	28.41 (95.9 %)	23.18 (95.8 %)	21.27 (94.4 %)	18.59 (93.5 %)
80:1	32.00 (95.0 %)	24.81 (96.1 %)	22.85 (94.3 %)	21.27 (92.0 %)
90:1	29.90 (98.1 %)	26.03 (96.4 %)	24.27 (94.6 %)	18.22 (96.2 %)
100:1	33.31 (97.7 %)	30.55 (94.9 %)	31.28 (89.7 %)	20.68 (94.9 %)

**Tab. 7.6:**  $^1\text{H}$ -NMR Shifts des Pyrrolprotons von  $\text{NiTPPF}_{20}$  in Anwesenheit verschiedener Verhältnisse von 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**55**).

<i>trans</i> -Isomer	298 K	308 K	318 K	328 K
2:1	17.45	15.11	13.15	11.73
4:1	24.10	20.31	16.80	14.33
6:1	31.01	25.95	21.10	17.47
8:1	35.98	30.49	24.71	20.27
10:1	39.62	34.02	27.76	22.76
12:1	42.30	37.01	30.65	25.24
15:1	44.99	40.07	33.81	28.15
18:1	46.89	42.39	36.45	30.70
20:1	47.77	43.58	37.75	32.01
25:1	49.43	45.79	40.66	35.20
30:1	50.52	47.36	42.82	37.73
35:1	51.08	48.22	44.02	39.27
40:1	51.56	49.02	45.17	40.79
45:1	51.95	49.52	46.02	41.92
50:1	52.20	49.95	46.68	42.89
60:1	52.61	50.58	47.72	44.37
70:1	52.79	50.94	48.28	45.23
80:1	53.00	51.17	48.73	45.93
90:1	53.12	51.39	49.07	46.44
100:1	53.18	51.54	49.28	46.79
<i>cis</i> -Isomer	(cis-Anteil in Klammern)			
2:1	11.84 (90.3 %)	11.08 (91.5 %)	10.45 (90.0 %)	10.07 (86.0 %)
4:1	14.50 (94.5 %)	13.02 (94.9 %)	12.03 (91.3 %)	11.29 (88.6 %)
6:1	18.15 (94.8 %)	15.73 (94.9 %)	14.19 (91.4 %)	12.85 (89.7 %)
8:1	21.49 (94.9 %)	18.28 (94.8 %)	16.17 (91.8 %)	14.30 (90.7 %)
10:1	24.62 (94.6 %)	20.71 (95.0 %)	18.06 (92.0 %)	15.97 (89.1 %)
12:1	27.66 (94.8 %)	23.23 (94.8 %)	20.11 (91.7 %)	17.63 (89.3 %)
15:1	31.38 (94.2 %)	26.24 (95.0 %)	22.62 (91.8 %)	19.54 (89.7 %)
18:1	34.37 (94.8 %)	29.13 (94.9 %)	25.39 (90.7 %)	22.06 (87.3 %)
20:1	36.05 (94.5 %)	30.89 (94.6 %)	26.90 (90.4 %)	23.37 (86.7 %)
25:1	39.91 (94.3 %)	34.84 (93.9 %)	30.55 (89.3 %)	26.40 (86.7 %)
30:1	42.80 (96.1 %)	37.82 (94.4 %)	33.48 (90.1 %)	29.26 (87.1 %)
35:1	44.50 (95.3 %)	39.77 (93.8 %)	35.71 (88.9 %)	31.24 (86.5 %)
40:1	46.10 (95.4 %)	41.71 (93.8 %)	37.66 (89.7 %)	33.21 (87.3 %)
45:1	47.25 (95.1 %)	43.27 (93.0 %)	39.23 (90.1 %)	36.11 (80.8 %)
50:1	48.11 (94.7 %)	44.37 (92.8 %)	40.53 (89.3 %)	36.28 (80.8 %)
60:1	49.66 (93.8 %)	46.50 (91.2 %)	43.04 (87.9 %)	39.64 (82.0 %)
70:1	50.48 (93.3 %)	47.45 (91.5 %)	44.47 (86.0 %)	40.92 (84.2 %)
80:1	51.06 (93.2 %)	48.34 (90.3 %)	45.61 (85.4 %)	42.39 (81.6 %)
90:1	51.58 (92.6 %)	48.95 (90.9 %)	46.29 (86.4 %)	43.53 (80.4 %)
100:1	51.92 (91.1 %)	49.47 (90.0 %)	46.48 (90.6 %)	44.43 (78.9 %)

**Tab. 7.7:**  $^1\text{H}$ -NMR Shifts des Pyrrolprotons von  $\text{NiTPPF}_{20}$  in Anwesenheit verschiedener Verhältnisse von 1-Methyl-5-(3',4',5'-trimethoxyphenylazo)imidazol (**83**).

<i>trans</i> -Isomer	298 K	308 K	318 K	328 K
2:1	16.72	14.56	11.99	11.10
4:1	22.30	18.78	14.49	13.08
6:1	28.74	23.99	17.94	15.56
8:1	33.97	28.34	21.15	17.76
10:1	37.81	31.91	24.29	20.58
12:1	40.40	34.84	26.59	22.48
15:1	44.00	38.75	30.43	25.51
18:1	46.11	41.38	33.52	28.50
20:1	47.10	42.59	35.12	29.69
25:1	49.07	45.25	38.52	33.36
30:1	50.27	47.07	41.07	36.16
35:1	50.96	47.83	42.48	37.90
40:1	51.43	48.73	44.01	39.46
45:1	51.89	49.33	45.13	40.86
50:1	52.12	49.76	45.88	41.80
60:1	52.61	50.48	47.08	43.62
70:1	52.76	50.82	47.81	44.66
80:1	52.93	51.14	48.38	45.39
90:1	53.12	51.33	48.83	46.07
100:1	53.16	51.47	49.04	46.47
<i>cis</i> -Isomer	288 K	298 K	308	318 K
2:1	11.40 (92.1 %)	10.64 (90.5 %)	10.10 (89.7 %)	9.76 (87.0 %)
4:1	13.50 (92.3 %)	12.14 (91.4 %)	11.16 (90.6 %)	10.59 (87.8 %)
6:1	16.47 (92.4 %)	14.19 (91.6 %)	12.65 (90.6 %)	11.78 (87.2 %)
8:1	19.61 (92.0 %)	16.26 (91.8 %)	14.16 (90.7 %)	12.86 (88.0 %)
10:1	22.87 (91.0 %)	18.25 (91.6 %)	15.58 (90.7 %)	14.08 (87.2 %)
12:1	26.45 (90.2 %)	20.35 (91.5 %)	17.08 (90.7 %)	15.31 (86.6 %)
15:1	31.38 (89.2 %)	23.23 (91.8 %)	19.65 (89.7 %)	17.60 (85.3 %)
18:1	35.17 (88.7 %)	26.79 (89.9 %)	21.91 (89.5 %)	19.70 (83.6 %)
20:1	37.90 (87.8 %)	28.71 (89.8 %)	23.47 (88.9 %)	20.42 (85.5 %)
25:1	43.29 (84.0 %)	33.07 (88.9 %)	26.81 (88.6 %)	23.81 (82.5 %)
30:1	46.04 (84.6 %)	37.02 (87.7 %)	31.17 (85.7 %)	25.03 (87.0 %)
35:1	48.11 (83.0 %)	39.23 (87.2 %)	31.59 (89.5 %)	29.29 (80.5 %)
40:1	49.49 (83.8 %)	40.90 (88.3 %)	35.70 (85.3 %)	32.23 (78.4 %)
45:1	50.65 (82.6 %)	42.78 (87.7 %)	37.08 (86.2 %)	33.73 (79.4 %)
50:1	49.77 (89.5 %)	44.23 (87.0 %)	39.00 (84.5 %)	35.31 (78.5 %)
60:1	52.74 (78.3 %)	46.51 (85.7 %)	41.82 (83.0 %)	38.14 (77.0 %)
70:1	53.57 (76.8 %)	48.17 (82.9 %)	44.02 (81.0 %)	40.39 (75.7 %)
80:1	53.95 (76.8 %)	49.24 (81.2 %)	45.08 (81.0 %)	41.83 (75.4 %)
90:1	54.31 (77.0 %)	50.10 (80.4 %)	46.45 (80.4 %)	43.38 (73.4 %)
100:1	54.76 (71.9 %)	50.77 (78.9 %)	47.29 (80.0 %)	44.56 (72.1 %)

**Tab. 7.8:**  $^1\text{H}$ -NMR Shifts des Pyrrolprotons von  $\text{NiTPPF}_{20}$  in Anwesenheit verschiedener Verhältnisse von 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol (**87**).

<i>trans</i> -Isomer	298 K	308 K	318 K	328 K
2:1	17.96	15.71	12.55	11.76
4:1	24.90	21.16	15.96	14.25
6:1	31.15	26.13	19.55	16.99
8:1	35.90	30.53	23.21	19.65
10:1	39.33	33.95	26.21	22.04
12:1	42.33	37.04	29.14	24.46
15:1	45.31	40.34	32.88	27.76
18:1	47.17	42.92	35.64	30.42
20:1	48.05	44.02	37.23	31.95
25:1	49.45	45.81	39.89	34.92
30:1	50.67	47.67	42.52	37.72
35:1	51.21	48.46	43.99	39.52
40:1	51.67	49.23	45.13	41.00
45:1	52.11	49.84	46.11	42.34
50:1	52.38	50.19	46.81	43.31
60:1	52.76	50.82	47.89	44.64
70:1	52.93	51.11	48.53	45.56
80:1	53.06	51.38	48.95	46.20
90:1	53.19	51.55	49.23	46.75
100:1	53.26	51.69	49.47	47.21
<i>cis</i> -Isomer	(cis-Anteil in Klammern)			
2:1	9.25 (97.4 %)	9.10 (96.4 %)	9.19 (91.2 %)	9.68 (72.5 %)
4:1	9.59 (98.8 %)	9.38 (97.2 %)	9.28 (95.5 %)	9.31 (91.5 %)
6:1	10.04 (98.5 %)	9.72 (97.3 %)	9.57 (95.9 %)	9.62 (92.1 %)
8:1	10.49 (98.2 %)	10.06 (97.3 %)	9.82 (96.1 %)	9.95 (92.2 %)
10:1	10.91 (98.0 %)	10.44 (97.3 %)	10.15 (95.9 %)	10.29 (91.8 %)
12:1	11.40 (98.7 %)	10.79 (97.6 %)	10.43 (96.2 %)	10.42 (93.2 %)
15:1	12.12 (98.3 %)	11.37 (97.6 %)	10.89 (96.4 %)	11.03 (93.0 %)
18:1	12.83 (98.5 %)	12.18 (97.3 %)	11.44 (96.3 %)	11.56 (92.8 %)
20:1	13.49 (98.2 %)	12.64 (97.2 %)	11.86 (96.0 %)	11.97 (92.6 %)
25:1	15.07 (97.8 %)	13.90 (96.7 %)	13.26 (94.8 %)	13.42 (91.0 %)
30:1	16.89 (97.7 %)	15.21 (96.7 %)	13.08 (96.7 %)	13.16 (93.7 %)
35:1	19.12 (97.0 %)	17.07 (95.9 %)	15.53 (94.5 %)	15.54 (90.7 %)
40:1	21.46 (96.6 %)	18.29 (95.9 %)	16.66 (94.3 %)	16.92 (89.9 %)
45:1	23.67 (96.6 %)	20.15 (95.7 %)	17.96 (94.1 %)	17.69 (90.5 %)
50:1	26.40 (96.0 %)	21.22 (95.6 %)	19.06 (94.1 %)	18.86 (90.2 %)
60:1	30.68 (95.3 %)	19.50 (97.8 %)	21.33 (93.7 %)	21.53 (89.2 %)
70:1	35.43 (94.1 %)	28.42 (94.1 %)	24.59 (92.5 %)	23.83 (88.5 %)
80:1	38.71 (93.4 %)	29.85 (94.2 %)	20.79 (96.4 %)	24.61 (89.5 %)
90:1	41.96 (92.0 %)	32.05 (93.5 %)	27.73 (92.3 %)	26.70 (88.4 %)
100:1	43.21 (91.9 %)	34.42 (93.3 %)	29.73 (92.1 %)	28.79 (87.8 %)

**Tab. 7.9:** Vergleich aller Assoziationskonstanten und photostationärer Gleichgewichte.

	$K_{1S}$ ( <i>trans</i> ) [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_2$ ( <i>trans</i> ) [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_{1S}$ ( <i>cis</i> ) [Lmol <sup>-1</sup> ]	$K_{1S}$ ( <i>cis</i> ) [Lmol <sup>-1</sup> ]	PSS ( <i>cis</i> ) [%]	PSS ( <i>trans</i> ) [%]
Piperidin	122	99	-	-	-	-
Pyridin	8.20	22.40	-	-	-	-
4-Nitropyridin	0.68	11.60	-	-	-	-
4-Methoxypyridin	30.40	22.70	-	-	-	-
Ethyl-4-pyridin-carboxylat	2.90	19.80	-	-	-	-
3,3'-Azopyridin	4.79	45.07	1.74	71.29	81.0 (365 nm)	17.8 (455 nm)
Bis(4-methylpyridin-3-yl)diazon	10.25	45.57	1.50	42.71	82.4 (365 nm)	11.4 (455 nm)
Bis(4-isopropylpyridin-3-yl)diazon	9.99	38.38	0.30	28.63	81.8 (365 nm)	9.7 (455 nm)
3-Phenylazopyridin	2.80	17.0	1.02	28.9	64 (365 nm)	21 (440 nm)
4-Methyl-3-phenylazopyridin	5.83	17.0	2.84	8.64	72 (365 nm)	17 (440 nm)
4-Isopropyl-3-phenylazopyridin	4.90	13.6	1.96	9.38	75 (365 nm)	14 (440 nm)
4-Iod-3-phenylazopyridin	0.81	10.1	0.36	6.99	81 (365 nm)	10 (440 nm)
4-Phenyl-3-phenylazopyridin	3.14	14.0	2.29	18.0	84 (365 nm)	13 (440 nm)
4-Methoxy-3-phenylazopyridin	9.49	18.7	6.99	31.7	90 (365 nm)	23 (440 nm)
4- <i>N,N</i> -Dimethyl-amino-3-phenylazopyridin	55.3	18.7	-	-	63 (365 nm)	62 (440 nm)
4-Methyl-3-(3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenylazo)-pyridin	6.27	14.2	1.17	4.93	91 (365 nm)	15 (440 nm)
1-Dimethylsulfamoyl-5-phenylazoimidazol	1.86	27.19	0.65	9.27	95.5 (365 nm)	41.0 (455 nm)
1-Methyl-5-phenylazoimidazol	36.19	80.00	10.50	41.00	98.6 (365 nm)	60.0 (525 nm)
1-Methyl-5-(4'-methylphenylazo)imidazol	46.90	68.30	10.66	29.95	98.3 (365 nm)	49.0 (525 nm)
1-Methyl-5-(4'- <i>tert</i> -butylphenylazo)-imidazol	42.06	67.68	3.86	12.10	98.6 (365 nm)	46.0 (525 nm)
1-Methyl-5-(3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenylazo)-imidazol	40.44	78.37	1.50	11.11	99.1 (365 nm)	-
1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)-imidazol	54.43	78.07	14.84	50.48	95.0 (365 nm)	22.0 (525 nm)
1-Methyl-5-(3',4',5'-methoxyphenylazo)-imidazol	43.91	80.23	6.86	24.48	92.4 (365 nm)	28.0 (525 nm)
1-Methyl-5-(3',5'-di- <i>tert</i> -butyl-4'-methoxyphenylazo)imidazol	56.16	66.29	1.49	8.17	98.8 (365 nm)	48.0 (525 nm)

### 7.3 Einkristallstrukturdaten

**Tab. 7.10:** Crystal data and structure refinement for herges76.

Identification code	herges76
Empirical formula	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S
Formula weight	279.32
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions	a = 14.0124(9) Å, $\alpha$ = 90°. b = 6.3282(3) Å, $\beta$ = 106.082(8)°. c = 15.2728(10) Å, $\gamma$ = 90°.
Volume	1301.29(13) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.426 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.255 mm <sup>-1</sup>
F(000)	584
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.77 to 28.10°.
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -8 ≤ k ≤ 8, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	14575
Independent reflections	3148 [R(int) = 0.0401]
Completeness to theta = 28.10°	99.2 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3148 / 0 / 173
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.094
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0373, wR2 = 0.1023
R indices (all data)	R1 = 0.0426, wR2 = 0.1055
Extinction coefficient	0.048(5)
Largest diff. peak and hole	0.273 and -0.418 e.Å <sup>-3</sup>

Comments: All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. All H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with  $U_{eq}(C) = 1.2 U_{iso}(H)$  (1.5 for methyl H atoms) using a riding model.



**Tab. 7.11:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

x	y	z	U(eq)	
N(1)	6485(1)	6730(2)	4736(1)	23(1)
C(1)	5763(1)	8052(2)	4869(1)	28(1)
N(2)	5512(1)	7568(2)	5613(1)	31(1)
C(2)	6085(1)	5860(2)	5981(1)	28(1)
C(3)	6696(1)	5303(2)	5458(1)	22(1)
S(1)	7040(1)	6968(1)	3872(1)	22(1)
O(1)	6413(1)	8479(2)	3297(1)	33(1)
O(2)	8056(1)	7404(2)	4282(1)	34(1)
N(3)	6935(1)	4756(2)	3365(1)	23(1)
C(4)	5945(1)	4018(3)	2858(1)	33(1)
C(5)	7718(1)	3145(3)	3603(1)	31(1)
N(4)	7432(1)	3797(2)	5519(1)	23(1)
N(5)	7464(1)	2450(2)	6140(1)	25(1)
C(6)	8249(1)	960(2)	6254(1)	23(1)
C(7)	9102(1)	1266(3)	5968(1)	28(1)
C(8)	9826(1)	-290(3)	6138(1)	34(1)
C(9)	9703(1)	-2134(3)	6588(1)	36(1)
C(10)	8858(1)	-2433(3)	6874(1)	33(1)
C(11)	8134(1)	-873(2)	6717(1)	27(1)

**Tab. 7.12:** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ].

N(1)-C(1)	1.3709(17)	N(3)-C(4)	1.4652(18)
N(1)-C(3)	1.3933(17)	N(3)-C(5)	1.4683(18)
N(1)-S(1)	1.7140(12)	N(4)-N(5)	1.2661(16)
C(1)-N(2)	1.3161(19)	N(5)-C(6)	1.4213(17)
N(2)-C(2)	1.3709(19)	C(6)-C(11)	1.390(2)
C(2)-C(3)	1.3687(18)	C(6)-C(7)	1.3950(19)
C(3)-N(4)	1.3885(17)	C(7)-C(8)	1.387(2)
S(1)-O(2)	1.4150(11)	C(8)-C(9)	1.390(3)
S(1)-O(1)	1.4250(11)	C(9)-C(10)	1.384(2)
S(1)-N(3)	1.5865(12)	C(10)-C(11)	1.388(2)
C(1)-N(1)-C(3)	106.33(11)	N(3)-S(1)-N(1)	107.31(6)
C(1)-N(1)-S(1)	124.87(10)	C(4)-N(3)-C(5)	116.30(13)
C(3)-N(1)-S(1)	128.70(9)	C(4)-N(3)-S(1)	119.03(10)
N(2)-C(1)-N(1)	111.80(13)	C(5)-N(3)-S(1)	122.00(10)
C(1)-N(2)-C(2)	105.72(12)	N(5)-N(4)-C(3)	112.59(11)
C(3)-C(2)-N(2)	110.74(12)	N(4)-N(5)-C(6)	113.88(11)
C(2)-C(3)-N(4)	135.32(12)	C(11)-C(6)-C(7)	120.30(13)
C(2)-C(3)-N(1)	105.41(12)	C(11)-C(6)-N(5)	114.94(12)
N(4)-C(3)-N(1)	119.24(11)	C(7)-C(6)-N(5)	124.73(13)
O(2)-S(1)-O(1)	121.06(7)	C(8)-C(7)-C(6)	119.30(14)
O(2)-S(1)-N(3)	109.52(7)	C(7)-C(8)-C(9)	120.27(14)
O(1)-S(1)-N(3)	109.50(7)	C(10)-C(9)-C(8)	120.36(14)
O(2)-S(1)-N(1)	106.94(6)	C(9)-C(10)-C(11)	119.76(15)
O(1)-S(1)-N(1)	101.46(6)	C(10)-C(11)-C(6)	119.99(14)

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484–3530.
- [2] O. S. Akkerman, J. Coops, *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967**, *86*, 755–761.
- [3] F. Cozzi, A. Guenzi, C. A. Johnson, K. Mislow, W. D. Hounshell, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 957–958.
- [4] T. C. Bedard, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10662–10671.
- [5] T. R. Kelly, M. C. Bowyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A. Garcia, F. Lang, M. H. Kim, M. P. Jette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3657–3658.
- [6] R. A. Bissel, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133–137.
- [7] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44–48.
- [8] T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J. A. Real, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5305–5312.
- [9] P. Güthlich, Y. Garcia, T. Woike, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 839–879.
- [10] P. Güthlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141.
- [11] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062–2079.
- [12] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH **1993**.
- [13] P. Güthlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419–427.
- [14] J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 121–141.
- [15] D. Dolphin, T. Niem, R. H. Felton, I. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5288–5290.
- [16] J. Seth, V. Palaniappan, D. F. Bocian, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2201–2206.

- 
- [17] C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, J. R. Galán-Mascarós, H.-U. Güdel, C. Achim, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6222–6223.
- [18] C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, H.-U. Güdel, C. Achim, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6766–6779.
- [19] S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4.
- [20] L. Campi, A. Cagnasso, *Atti Accad. Naz. Lincei* **1931**, *13*, 809.
- [21] L. Campi, L. Szego, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1931**, *64*, 2591–2598.
- [22] W. A. Baker, H. M. Hobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184–1188.
- [23] P. Gülich, H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III, Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York **2004**.
- [24] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2200–2236.
- [25] A. Hauser, *Topics Curr. Chem.* **2004**, *233*, 49.
- [26] A. Bousseksou, G. Molnar, G. Matouzenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4353–4369.
- [27] K. S. Murray, C. J. Kepert, *Topics Curr. Chem.* **2004**, *233*, 195–228.
- [28] S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 564–569.
- [29] S. Decurtins, P. Gülich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174–2178.
- [30] P. L. Franke, J. G. Haasnot, A. P. Zuur, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *59*, 5–9.
- [31] E. W. Mueller, J. Ensling, H. Spiering, P. Gülich, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2074–2078.
- [32] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 543–548.
- [33] A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2741–2748.
- [34] J. Létard, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2550–2559.

- [35] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2273–2279.
- [36] M.-L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audi re, A. Dausse, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3975–3980.
- [37] M.-L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J.-P. Lallemand, J. Prunet, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 179–184.
- [38] A. Sour, M.-L. Boillot, E. Riv re, P. Lesot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2117–2119.
- [39] Y. Hasegawa, S. Kume, H. Nishihara, *Dalton Trans.* **2009**, 280–284.
- [40] S. Alvarez, J. Cirera, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3078–3087.
- [41] P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1336–1350.
- [42] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *J. Inorg. Chem.* **2010**, 4770–4782.
- [43] A. L. Cour, M. Findeisen, R. Hazell, L. Henning, C. E. Olsen, O. Simonsen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3437–3447.
- [44] B. D. McLees, W. S. Caughey, *Biochem.* **1968**, *7*, 642–652.
- [45] R. J. Abraham, P. F. Swinton, *J. Chem. Soc. B.* **1969**, 903–908.
- [46] F. A. Walker, E. Hui, J. M. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2390–2397.
- [47] S. Thies, C. Bornholdt, F. K hler, F. D. Sönnichsen, C. N hter, F. Tuczek, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10074–10083.
- [48] J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828.
- [49] K. Iida, M. Nango, K. Okada, M. Hikita, M. Matsuura, T. Kurihara, T. Tajima, A. Hattori, S. Ishikawa, K. Yamashita, K. Tsuda, Y. Kurono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1959.
- [50] S. Thies, H. Sell, C. Schütt, C. Bornholdt, C. N hter, F. Tuczek, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16243–16250.
- [51] S. Thies, H. Sell, C. Bornholdt, C. Schütt, F. K hler, F. Tuczek, Rain, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16358–16368.

- [52] T. Wendler, *Diplomarbeit*, CAU Kiel **2009**.
- [53] J. Otsuki, K. Suwa, K. K. Sarker, C. Sinha, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1403–1409.
- [54] K. M. Kardish, K. M. Smith, R. Guillard, *The Porphyrin Handbook*, Vol. 9, Academic Press **2000**.
- [55] D. J. Chadwick, R. I. Ngochindo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, *3*, 481–486.
- [56] L. V. Kudzma, S. P. Turnbull, *Synthesis* **1991**, *11*, 1021–1022.
- [57] J. Winter, J. Rétey, *Synthesis* **1994**, *3*, 245–246.
- [58] T. Wendler, C. Schütt, C. Nähter, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3284–3287.
- [59] E. Fischer, M. Franker, R. Wolovski, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1367.
- [60] J. Otsuki, K. Narutaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1537–1544.
- [61] C. Wiles, P. Watts, *Synthesis* **2007**, *17*, 2608–2610.
- [62] J. M. Kraus, H. B. Tatipaka, S. A. McGuffin, N. K. Chennamaneni, M. Karimi, J. Arif, C. L. M. J. Verlinde, F. S. Buckner, M. H. Gelb, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 3887–3898.
- [63] S. Daninos-Zeghai, A. A. Mourabit, A. Ahond, C. Poupat, P. Potier, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7605–7614.
- [64] P. T. Manning, J. R. Connor, *US2003/109522 A1* **2003**.
- [65] M. F. W. Dunker, E. B. Starkey, G. L. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2308–2309.
- [66] M. P. Doyle, W. J. Bryker, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1572–1574.
- [67] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445–448.
- [68] F. A. Neugebauer, H. Fischer, H. Weger, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2802–2808.
- [69] W. R. Vaughan, G. K. Finch, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1201–1210.
- [70] T. P. Snutch, G. W. Zamponi, H. Pajouhesh, H. Pajouhesh, F. Belardetti, *US2004/0044004 A1* **2004**.

- [71] T. Shioiri, K. Ninomiya, S. ichi Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6203–6205.
- [72] J. T. Palmer, C. J. Lunnis, D. A. Offermann, L. C. Axford, M. Blair, D. Mitchell, N. Palmer, C. Steele, J. Atherall, D. Watson, D. Haydon, L. Czaplewski, D. Davies, I. Collins, *US2012/88750 A1* **2010**.
- [73] C. Choong, J. S. Foord, J.-P. Griffiths, E. M. Parker, L. Baiwen, M. Bora, M. G. Moloney, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1187–1200.
- [74] S. A. Syrbu, S. A. Semeikan, T. V. Syrbu, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **1996**, *32*, 573–576.
- [75] V. Malinovski, L. Tumir, I. Piantanida, M. Zinic, H.-J. Schneider, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *22*, 3785–3795.
- [76] Z. Dong, P. J. Scammells, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9881–9885.
- [77] A. Bannwarth, *Dissertation*, CAU Kiel **2011**.
- [78] J. T. Laundrum, K. Hatano, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6729–6735.
- [79] P. Hanson, J. R. Jones, A. B. Taylor, P. H. Walton, A. W. Timms, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, *6*, 1135–1150.
- [80] P. S. J. Canning, K. McCrudden, H. Maskill, B. Sexton, *J. Chem. Soc. P* **1999**, *12*, 2735–2740.
- [81] C. Combellas, F. Kanoufi, JeanPinson, F. I. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8576–8577.
- [82] R. M. Izatt, J. D. Lamb, C. S. Swain, J. J. Christensen, B. L. Haymore, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3032–3034.
- [83] C.-W. Ko, T. shue Chou, *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 5315–5318.
- [84] V. F. Traven, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1978**, *48*, 2232–2238.
- [85] S. H. Korzeniowski, A. Leopold, J. R. Beadle, M. F. Ahern, W. A. Sheppard, R. K. Khanna, G. W. Gokel, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2153–2159.
- [86] N. H. Ngoc, C. Cougnon, F. Gohier, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3955–3957.
- [87] A. Hantzsch, W. Pohl, *Chem. Ber.* **1902**, *35*, 2964–2978.

## 9 Lebenslauf

### Persönliche Daten

Vorname:	Thore
Nachname:	Wendler
Geburtsdatum,-ort:	28.07.1983 in Kiel
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Adresse:	Berliner Str. 15, 24223 Schwentinental
E-mail:	chemiker.kiel@gmx.de

### Schulbildung

August 1990 - Juli 1994	Grund- und Hauptschule Raisdorf
August 1994 - Juli 2001	Gymnasium Elmschenhagen
September 2001 - Juni 2003	Gymnasium Wellingdorf

### Hochschulbildung

Oktober 2003 - März 2009	Studium der Chemie (Diplom) an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel 05.04.2006 Diplom-Chemiker-Vorprüfung 18.03.2009 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung Diplomarbeit „Auf dem Weg zu neuen ligand-getriebenen lichtinduzierten Spin-Crossover-Materialien auf Basis von 4-Phenylazoimidazol“
seit April 2009	Promotion am Otto Diels-Institut für organische Chemie der CAU Kiel, Arbeitskreis Prof. Dr. Rainer Herges